

**UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE UNGLEICHMÄSSIGE
KORROSION VON ALUMINIUM UND Al-Cu-LEGIERUNGEN**

von
Jaroslav Pleva
aus
Prag



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546221_0026

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE UNGLEICHMÄSSIGE KORROSION VON ALUMINIUM UND Al-Cu-LEGIERUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Jaroslav Pleva
aus
Prag

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1976

Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. H. Behrens
Erstberichterstatter:	Professor Dr. H. Göhr
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. H. Kaesche
Drittberichterstatter:	Professor Dr. G. Wedler

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1973 bis 1975 am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik der Universität Erlangen - Nürnberg.

Meinem verehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. H. Kaesche danke ich herzlich für die Anregung, förderliche Diskussionen und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Frau Dr. E. Wendler-Kalsch, Herrn Dipl.-Ing. H. Kaiser und Herrn Dipl.-Ing. E. Lenz danke ich für die sprachliche Korrektur des Manuskripts.

Dank schulde ich auch allen Mitarbeitern am Institut für Werkstoffwissenschaften, die mir bei der Durchführung technischer Aufgaben geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Literaturübersicht	1
1.2. Ziel der Arbeit	9
2. Experimentelle Bedingungen	10
2.1. Versuchswerkstoffe und Elektrodenvorbehandlung	10
2.2. Versuchsdurchführung	11
3. Versuchsergebnisse am Reinaluminium	12
3.1. Lochbodenstruktur und Tunnelkorrosion	12
3.2. Zur Morphologie der Lochfraßstellen	14
3.3. Analyse der Impulsmessungen im nichtkristallographischen Bereich	23
3.4. Messungen an vorkorrodierten Aluminiumelektroden	27
4. Über den Mechanismus des Lochfraßes am Reinaluminium	37
4.1. Die Rolle des Anions	37
4.1.1. Hydroxylionen	37
4.1.2. Andere Anionen	39
4.2. Schlußfolgerungen	46
5. Versuchsergebnisse an der AlCu ₄ -Legierung	47
5.1. Wärmebehandlung der Legierung	47
5.2. Stationäre Strom-Spannungskurven	47
5.3. pH-Einfluß auf die stationären I-U-Kurven	53
5.4. Einfluß der Vorkorrosion	56
5.5. Deutung der Messungen an vorkorrodiertem AlCu ₄	56
5.6. Das Passivierungspotential U_p	69
5.7. Korrosionsmorphologie von AlCu ₄	72

	Seite
6. Diskussion	80
6.1. Einfluß des zulegierten Kupfers	80
6.2. Reinaluminium	82
6.3. Elektrochemischer Vergleich von Al und AlCu ₄	82
6.4. Das Passivierungspotential des Lochfraßes	84
6.5. Lochfraßmorphologie der AlCu ₄ -Legierung	85
6.6. Einfluß der Alterung auf die Elektrochemie der Legierung	86
7. Zusammenfassung	87

Anhang

A. Temperaturabhängigkeit unter U_{LF}	90
B. Zum Zusammenhang zwischen den Ausscheidungsphasen und Härte der AlCu ₄ -Legierung	97

Literatur	100
-----------	-----

Lebenslauf

Bedeutung der angewandten Symbole:

U_H	Elektrodenpotential bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (NWE, SHE)
IK	interkristalline Korrosion
LF	Lochfraß
U_{IK}	Durchbruchspotential der interkristallinen Korrosion
U_{LF}	Durchbruchspotential der Lochfraßkorrosion der Körner
U_R	Ruhepotential, Mischpotential
KG	Korngrenzen
U_c	kritisches Potential für das Einsetzen der Korrosion
U_p	kritisches Potential für die Repassivierung
K_D	Dissoziationskonstante einer Säure
E_A	sog. "scheinbare Aktivierungsenergie"
k	Geschwindigkeitskonstante der Aluminiumauflösung
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunde
h	Stunde
Q	Ladung in Coulomb /C/
T	absolute Temperatur in Kelvin /K/
i_G	Grenzstromdichte der H_2 - Abscheidung
I	gemessene scheinbare Stromdichte, bezogen auf die geometrische Elektrodenoberfläche (1 cm^2)

Die Vergrößerungsangaben bei den Aufnahmen verstehen sich vor der Verkleinerung im Druck.

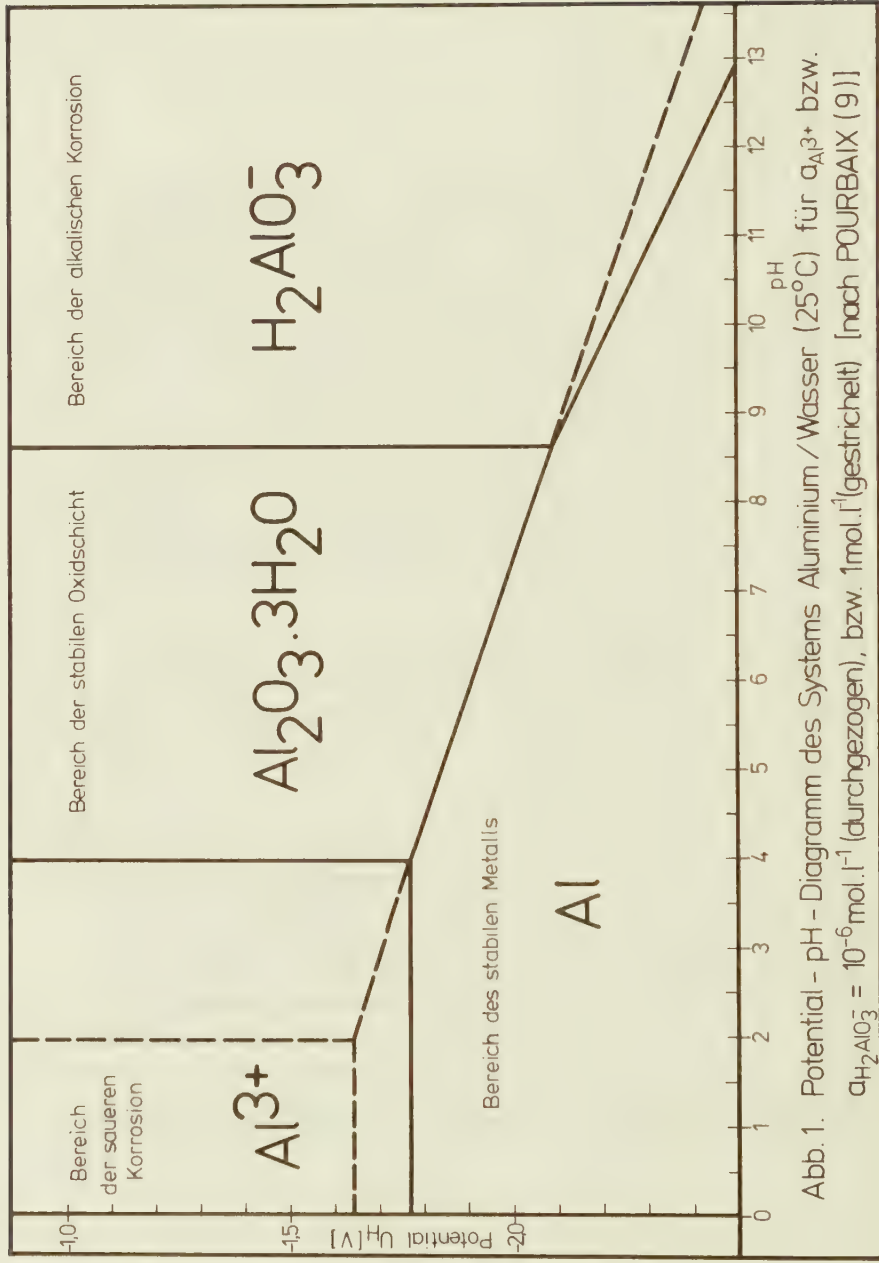
1. Einleitung

1.1. Literaturübersicht

Reinaluminium ist infolge der dichten Oxidhaut gegen allgemeine Korrosion sehr gut beständig. Wird aber die Passivschicht beschädigt, verhält sich das Aluminium als unedles Metall, und wird u.U. Lochfraß-anfällig. Die Lochfraßempfindlichkeit ist durch Anwesenheit gewisser Ionensorten bedingt; in der Praxis handelt es sich meistens um die Chlorionen. Der Lochfraß scheint auch an die Anwesenheit von Passiv- oder Deckschichten gebunden zu sein (36).

Der Vorgang der Lochfraßkorrosion wird allgemein in zwei Schritte unterteilt, nämlich in eine Lochkeimbildungsperiode und das eigentliche stationäre Lochwachstum, und diese Schritte werden üblicherweise getrennt behandelt. Über die Lochkeimbildung bestehen zur Zeit noch unklare Vorstellungen (37 - 46, 77, 78), und dieses Thema soll auch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Über das Lochwachstum ist wesentlich mehr bekannt (16, 20 - 23, 47 - 52, 65 - 69, 75, 76), da dieser Vorgang der experimentellen Untersuchung besser zugänglich ist. Das Entstehen und Wachstum der Löcher ist außer an die Anwesenheit der aggressiven Ionensorte auch an das Erreichen eines Durchbruchpotentials (Lochfraßpotentials) geknüpft. In den aktiven Löchern löst sich Aluminium mit einer hohen örtlichen Stromdichte auf und es scheidet sich in ihnen Wasserstoff ab (70, 71), auch wenn das Potential der Aluminiumelektrode positiver ist als das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode. Das wird zwanglos damit erklärt (20), daß die Löcher einen durch Al^{3+} - Hydrolyse angesäuerten Elektrolyten enthalten. Damit wird der Bereich der Instabilität der oxidischen Deckschicht erreicht und das Metall bleibt aktiv. Man vergleiche dazu das Potential - pH - Diagramm für $\text{c}_{\text{Al}^{3+}}$, bzw. $\text{c}_{\text{H}_2\text{AlO}_3^-}$ $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ in Abb. 1.



Die Stabilität wachsender Löcher wird von H. KAESCHE (20) durch die Sättigung des Lochelektrolyten mit AlCl_3 gedeutet, die nach Angaben von D'ANS und LAX (29) bei etwa 3 mol.l^{-1} AlCl_3 erreicht ist. Dabei entsteht $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als festes Salz. Unter der vereinfachenden Annahme einer vollständigen Dissoziation von AlCl_3 in den Lochfraßstellen und der Hydrolyse zum AlOH^{2+} gilt nach Tabellendaten (29) für $c_{\text{AlCl}_3} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ und 40°C :

$$(c_{\text{AlOH}^{2+}} + c_{\text{H}^+}) / c_{\text{Al}^{3+}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Für andere Konzentrationen und 25°C ergibt sich angenähert:

$$c_{\text{H}^+} \approx 10^{-2} / c_{\text{Al}^{3+}} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

woraus sich für einmolare Lösungen der pH-Wert von etwa 2 errechnen läßt. Aus dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Al}(\text{OH})_3$ $5 \cdot 10^{-33}$ folgt, daß bei pH 2 kein festes $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausfällt.

An reinem Aluminium wird auch Korngrenzen- und Tunnelkorrosion beobachtet. DUNN und BOLON (5) beschreiben eine elektronenmikroskopische Untersuchung an hochreinem Al, das in einer warmen NaCl - Lösung 5 s lang mit $1,56 \text{ A.cm}^{-2}$ polarisiert worden war. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt ein Netz von Tunneln, das sich über mehrere Körner erstreckt; die Tunnel verbinden sich an den Korngrenzen, sind sehr klein und folgen der /100/ Richtung der Kristalle. ROALD und STREICHER (6) finden an 99,97% Al, das mit 0,3M-NaOH geätzt wurde einen V-förmigen Angriff an den Korngrenzen. 99,998% Al zeigt auch einen Korngrenzenangriff nach einer Ätzung mit 20% HCl. Der interkristalline Angriff des reinen Al scheint durch folgende Parameter beeinflußt zu werden:

- a) Zusammensetzung des Metalls;
- b) Wärmebehandlung; Die Geschwindigkeit der Abkühlung hat im allgemeinen keinen Einfluß auf den Angriffstyp. Dagegen berichtet ROHRMAN (8) vom intergranularen Angriff eines 99,95% Al in 10 - 20% HCl, das von 600°C abgeschreckt war, während langsam im Ofen abgekühlte Proben keinen Korngrenzenangriff zeigten.
- c) Zusammensetzung des Elektrolyten;
- d) Orientierung der Körner zueinander.

LACOMBE und BEAUJARD (7) haben an geätztem 99,99% Al folgende Beobachtungen gemacht:

1. Lokalisierter Angriff an den Korngrenzen des reinsten Aluminiums, wobei es nicht möglich war, die Korrosion der Anwesenheit einer weniger edlen Verunreinigung, bzw. einer Verarmung an edleren Komponenten zuzuschreiben.
2. Der Angriff war umso stärker, je mehr sich die Orientierung der Körner unterschied.

Auch LACOMBE und YANNAQUIS (10) haben an 99,998% Al nach 72h bei 600°C, Ofenabkühlung, in 10% HCl interkristallinen Angriff beobachtet.

BROWN (80) hat das Elektrodenpotential von 99,986% Al in 20% HCl gemessen. Er hat die Korngrenzen des von 620°C abgeschreckten Al - in bezug auf die Körner - als anodisch gefunden, während sie bei langsam abgekühlten Proben kathodisch waren.

Trotz einigen widersprechenden Angaben geht aus der Literatur hervor, daß der KG-Angriff reinsten Aluminiums unter gewissen Bedingungen möglich ist, obwohl die Intensität (z.B. die Tiefe) und die Tendenz zur Auflösung in diesem Fall viel geringer sind, als bei aushärtbaren Aluminiumlegierungen, in denen schnelle Entmischungsvorgänge in der Korngrenzennähe verlaufen können. Die Existenz des bevorzugten KG-Angriffs und der Tunnelbildung wurde auch durch eigene Versuche bestätigt.

Daß sich die Korngrenzen anders verhalten zeigt auch ihr Benehmen während des Schmelzens. Es ist gefunden worden (11), daß die Al-Korngrenzen bei um 4°C niedrigerer Temperatur als die Masse des Metalls (99,998% Al) schmelzen.

Nach EVANS (12) sind möglicherweise kleine Mengen des Eutektikums in den Korngrenzen, die im Schliffbild nicht immer sichtbar sind, ein häufiger Grund für den bevorzugten Angriff auf die KG.

EVANS (12) beschreibt noch andere mögliche Ursachen der Korngrenzenkorrosion reiner Metalle:

a) Zur Entfernung eines Atoms aus der Grenzfläche zweier verschieden orientierter Kristalle ist weniger Arbeit notwendig als zur Entfernung eines Atoms, das im Kristallinnern von gleichorientierten Nachbarn umgeben ist. Die Korrosion beginnt aus diesem Grunde oft an den Korngrenzen.

b) Schneiden Atomebenen die freie Oberfläche eines metallischen Körpers, dann ist die Arbeit, Atome aus einer schon teilweise abgebauten Schicht zu entfernen, geringer als die Arbeit, eine neue Schicht abzubauen.

Bei den Aluminiumlegierungen sind die Verhältnisse, durch die Vielzahl der Entmischungsvorgänge bedingt, noch weit komplizierter. Sowohl beim Initialvorgang als auch bei der eigentlichen Korrosion spielen die einzelnen Legierungskomponenten und die vorliegenden Ausscheidungen eine entscheidende Rolle.

Wegen der bedeutend höheren Festigkeitseigenschaften werden in der Praxis anstelle von Reinaluminium Legierungen mit Cu, Mg, Zn, Si u.a. eingesetzt. Die AlCu4-Legierung gehört zu den typischen, durch geeignete Wärmebehandlung aushärtbaren Aluminiumlegierungen. Mit zunehmender Temperatur der Auslagerung laufen meistens nacheinander, teils auch gleichzeitig, verschiedene Entmischungs- und Ausscheidungsvorgänge ab. Im Einzelnen ist dieses aus der Abb. 2 ersichtlich. Es entstehen mit Kupfer angereicherte Zonen, sogenannte GP I- und GP II - Zonen, die das Aluminiumgitter verspannen und ein Netz von Hindernissen für Versetzungsbewegung während eines Verformungsvorgangs darstellen.

Gerade im Bereich der höchsten Härtewerte ist die Legierung stark korrosionsanfällig, insbesondere - wie auch Reinaluminium - in halogenhaltigen Elektrolytlösungen. Es handelt sich vorwiegend um interkristalline Korrosion, bei der die aufgelöste Metallmenge zwar sehr klein ist, die Festigkeit des Materials aber sehr schnell und stark verringert werden kann. Dabei kann das Allgemeinkorrosionsverhalten gut sein.

Die Entmischungsvorgänge sind infolge der hohen Leerstellenkonzentration in den Korngrenzen besonders schnell und als Endphase soll sich nach dem Gleichgewichtsdiagramm Al_2Cu bilden. Nach Messungen von AKIMOV (100), HOLUB (101) und DIX (102) liegt das Ruhepotential einer Al_2Cu -Legierung in einer 3%iger NaCl-Lösung um 160 mV positiver als das von Reinaluminium. Danach wäre es also denkbar, daß sich die Al_2Cu -Korngrenzenausscheidungen, bei Kupfergehalten im Grundmetall bis ca 5%, als Lokalkathoden verhalten. Die Messung der Ruhepotentiale der Kornflächen und der Korngrenzen, bei

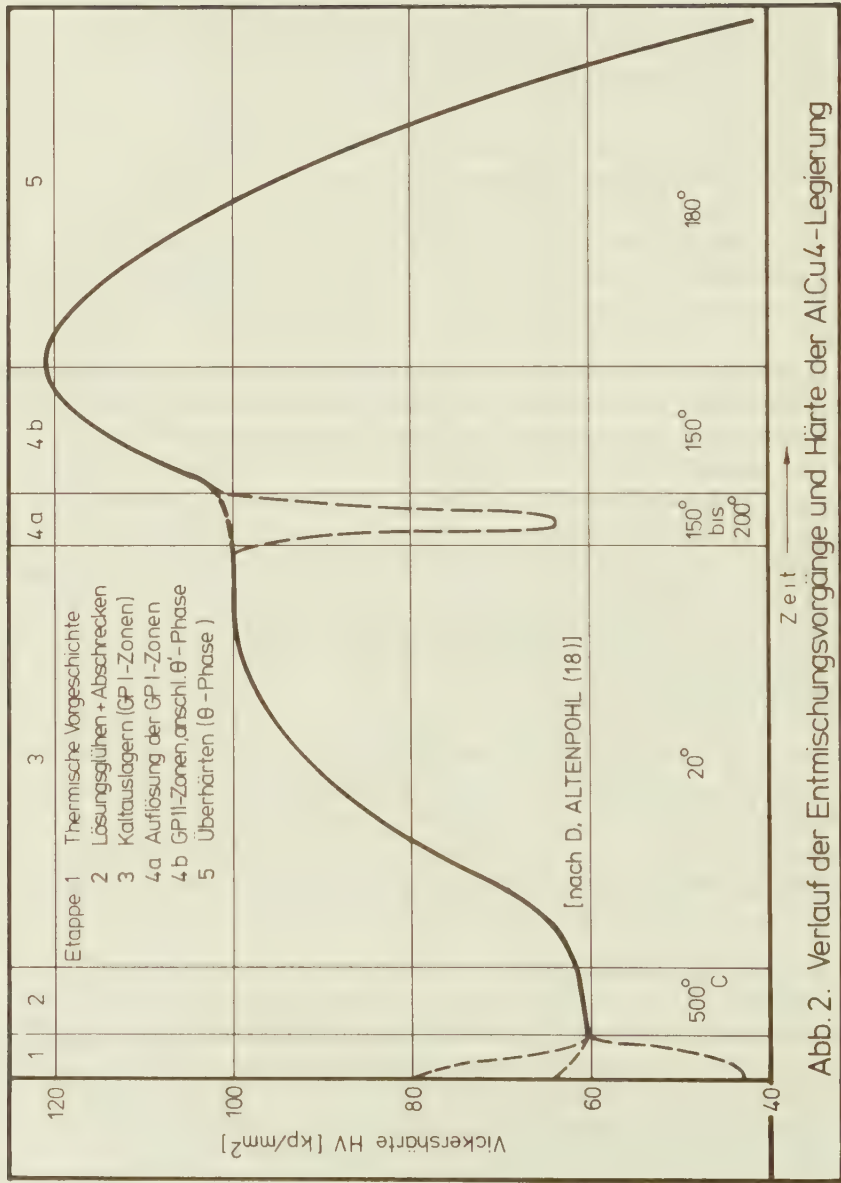


Abb. 2. Verlauf der Entmischungsvorgänge und Härte der AlCu₄-Legierung

jeweils abgedeckten Korngrenzen, bzw. Kornflächen, bestätigt zwar diese Erwartung (s. DIX u.a. in 34, 102), widerspricht jedoch der Erfahrung, daß sich die Korngrenzen einer IK-sensibilisierten Legierung als Lokalanoden verhalten und schnell aufgelöst werden. *) Die Vermutung lag nahe, der Sachverhalt sei analog dem der sensibilisierten Chrom-Nickel-Stähle, und es wurde allgemein angenommen, daß die AlCu-Legierung in einem IK-anfälligen Zustand eine Mikrostruktur habe, wie sie schematisch in Abb. 3 wiedergegeben ist.

Hier werden nicht die Korngrenzenausscheidungen selbst, sondern die benachbarten, an Kupfer verarmten Zonen, zu Lokalanoden zwischen den als Kathoden fungierenden Kornflächen und Korngrenzenausscheidungen.

Im Unterschied zu den Stählen ist die Ausbildung von Aktiv-Passiv-Kurzschlußzellen am Reinaluminium durch die schlecht-leitende Oxidschicht stark gehemmt; bei den AlCu-Legierungen ist diese Frage bisher wenig untersucht. Es interessiert, ob sich hier trotz der isolierenden Oxidschicht Lokalelemente ausbilden, die merkliche Kurzschlußströme liefern können, und inwieweit die Mechanismen der interkristallinen und der Lochfraßkorrosion identisch, bzw. verschieden sind.

GALVELE und DE MICHELI (15) haben die AlCu₄-Legierung auf Lochfraß (LF) und interkristalline Korrosion (IK) untersucht und festgestellt, daß Korngrenzen und Körner einer gealterten Legierung verschiedene Lochfraßpotentiale aufweisen. Aufgrund ihrer Messungen vermuten sie außerdem, daß die IK von AlCu-Legierungen nicht vom Potentialunterschied zwischen Korngrenzen und Körnern, sondern vielmehr vom Unterschied der Durchbruchspotentiale der beiden Phasen abhängig ist. Nach ihrer Meinung soll der Mechanismus von IK und LF von derselben Art sein.

Sie haben folgende Bedingungen für die Existenz der IK bestimmt:

*) Im Folgenden wird die interkristalline Korrosion mit IK, der Lochfraß mit LF, gleichwohl das Durchbruchspotential der interkristallinen Korrosion mit U_{IK} , das des Lochfraßes mit U_{LF} bezeichnet.

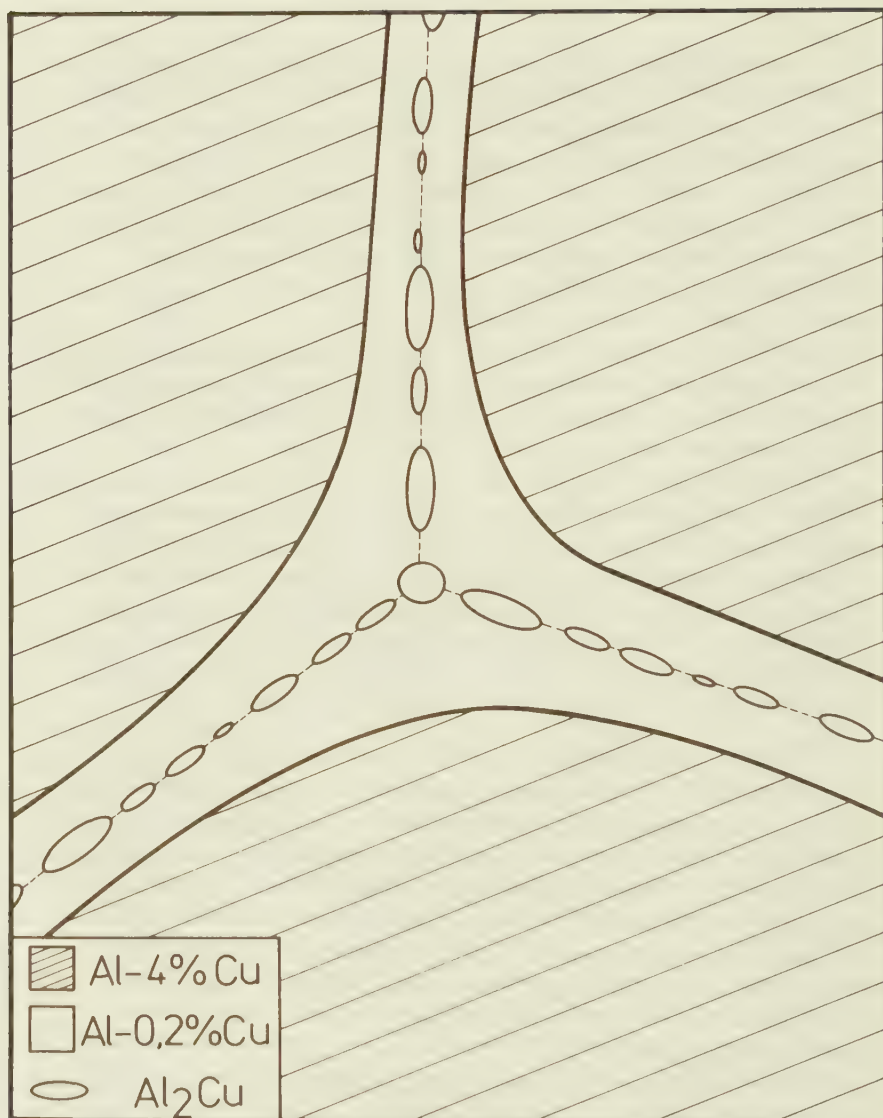


Abb. 3. Mikrostruktur einer 3 h 180° gealterter AlCu 4%
Legierung [nach GALVELE und DE MICHELI]

- 1) Die Legierung muß kupferverarmte Zonen an den Korngrenzen aufweisen,
- 2) die Lösung muß Anionen enthalten, die die Passivschicht durchdringen können,
- 3) das Durchbruchspotential U_{IK} der Cu-verarmten Zone muß negativer sein als das U_{LF} der Kornflächen,
- 4) das Ruhepotential der Legierung muß positiver sein als das der verarmten Zone, und das Ruhepotential der Legierung muß negativer sein als U_{LF} der Körner (AlCu4).

1.2. Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Mechanismen des Lochfraßes und der interkristallinen Korrosion an einer AlCu4-Legierung zu klären. Durch Vergleich der elektrochemischen, metallographischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sollen Parallelen und Unterschiede zwischen dem reinen Aluminium und der Aluminium - Kupfer - Legierung dargelegt werden. Insbesondere soll auch der Einfluß des Auslagerungszustandes auf die elektrochemischen und morphologischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Arbeit ist formal in zwei Teile unterteilt, denn es schien trotz einigen Nachteilen doch übersichtlicher, die Messungen am Reinaluminium, bzw. an der Legierung, einzeln darzustellen und auf den Vergleich mit der Legierung, bzw. mit Aluminium, hinzuweisen, statt die beiden vergleichbaren Messungen gleich nebeneinander zu präsentieren. Quantitative Vergleiche sind hier wegen der verschiedenen kristallographischen Strukturen und der damit verbundenen verschiedenen Lochfraß-, bzw. IK-Angriffsmorphologie von Al und der Legierung ohnedies nur in einzelnen Punkten möglich. Die elektrochemischen kinetischen Untersuchungen sind in der Arbeit im Zusammenhang mit den festkörperphysikalischen Aspekten dargestellt. *)

*) S. auch "Kurze Mitteilung von J.O'M. BOCKRIS in Corr. Sci. 11, 889, (1971).

An dieser Stelle sei nochmal erwähnt, daß die Messungen an der Legierung hauptsächlich die Frage des IK- und LF-Mechanismus klären sollten. Der Sachverhalt wird jedoch durch den breiten Zusammenhang wesentlich besser beleuchtet.

2. Experimentelle Bedingungen

2.1. Versuchswerkstoffe und Elektrodenvorbehandlung

Das 1 mm dicke Reinaluminiumblech stammte von den Vereinigten Aluminiumwerken Bonn.

Die maximalen Verunreinigungen betragen in % :

0,002 Cu

0,005 Zn

0,01 Mg

0,002 Mn

0,0014Si

0,0014Fe

Das 2 mm dicke AlCu4-Blech stammte von der Firma "Schweizerische Aluminium AG". Es wurde auf 1 mm Dicke kaltgewalzt, rekristallisiert und abgeschreckt und wenn nicht anders vermerkt bei 180°C warmausgelagert (gealtert).

Die Analysenwerte der Legierung betragen:

4,00 % Cu

0,002 % Fe

0,002 % Si

Vor dem Kaltwalzen auf 1 mm hatten die angelieferten AlCu4-Bleche folgende Behandlung erfahren:

Barrenglühung 48h 520°C,

Warmwalzen auf 10 mm bei 450°C,

Kaltwalzen auf 5 mm,

Zwischenglühung 2h 350°C,

Ofenabkühlung,

Kaltwalzen auf 2 mm.

Alle in dieser Arbeit benutzten Elektroden aus Reinaluminium, bzw. der AlCu4-Legierung, waren 1 x 1 cm groß. Sie wurden plangeschliffen, mit 3 μ - Diamantpaste poliert, 3h bei 550°C rekristallisiert, in Wasser von 20°C abgeschreckt, in 4N-NaOH entfettet und geätzt (ca 3 Min.), für 3s in 50% HNO₃ eingetaucht, mit deionisiertem Wasser abgespült, mit Druckluft getrocknet und mindestens 1h, meistens länger, an der Luft gelassen. In dieser Zeit überzieht sich die Probe mit einem Oxidfilm. Unterschiedliche Bedingungen hinsichtlich Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur wurden nicht beachtet, da nach DIGGLE u.a. (88) das Herstellungsverfahren der Oxidschicht ohne Einfluß auf weitere Untersuchungen ist. Die nichtpolierte Seite und die Kanten der Elektroden wurden mit UHU-Plus - Epoxyharz abgedeckt. Der elektrische Kontakt wurde durch ein Band aus Reinaluminium vermittelt, das mit der Elektrode zusammengeschweißt und mit UHU-Plus in ein Glasrohr eingebettet wurde.

2.2. Versuchsdurchführung

Alle Versuche sind in reinen KCl-Lösungen durchgeführt worden. Insbesondere mußte auf die Zugabe von Puffersubstanzen verzichtet werden, da Zusätze von Fremdkationen, wie von GALVELE (67) und durch eigene Messungen bewiesen, einen großen Einfluß auf die Lochfraßpotentiale und die Lochfraßmorphologie ausüben. Die Lösung wurde zur Entlüftung mit nachgereinigtem Stickstoff gespült und wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, nicht zusätzlich gerührt.

Die Versuchstemperatur betrug thermostatisiert $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Als Versuchszelle diente eine Quickfit-Schliffzelle.

3. Versuchsergebnisse am Reinaluminium

3.1. Lochbodenstruktur und Tunnelkorrosion

Die Untersuchung der Lochbodenstruktur soll als Ausgangspunkt zur Behandlung der Frage der kristallographischen und nichtkristallographischen Lochfraßstellen dienen. Weiter soll sie zeigen, wie groß die Tendenz zur Korngrenzenkorrosionsanfälligkeit und Tunnelbildung bei dem in dieser Arbeit angewandten Reinaluminium ist. Die Beobachtungen sind auch für ein besseres Verständnis der weiter unten aufgeführten Messungen und Korrosionserscheinungen von Bedeutung.

Eine Elektrode aus Al wurde in 1M-KCl mit 4 mA.cm^{-2} 8 Stunden lang galvanostatisch anodisch polarisiert und anschließend an einem Querschliff der Lochboden und die Lochkanten einer Lochfraßstelle mikrofotographisch untersucht (Abb. 4).

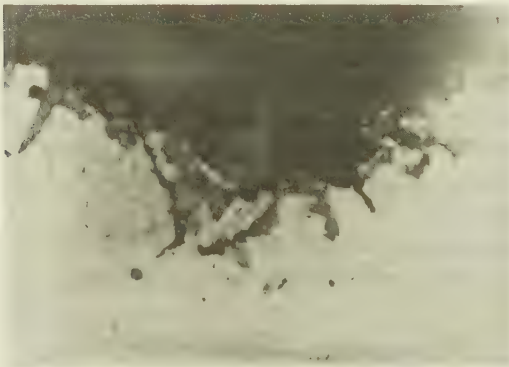


Abb. 4: Querschliff eines Lochbodens
 $8\text{h } 4\text{mA.cm}^{-2}$, 1M-KCl, 800x

Die Morphologie ist ausschließlich kristallographisch und aus dem Boden dringen ziemlich breite Tunnel in das Material ein. Die geätzte Probe zeigt, daß die Tunnel vorzugsweise den Korngrenzen folgen. Sie sind etwa 1 bis 5 μ breit (Abb. 5a). Es wurden aber auch ganz kleine Mikrotunnel beobachtet, die auf der gesamten Länge etwa 0,5 μ breit sind, parallel zu den Kristallkanten verlaufen und rechtwinklig ihre Richtung ändern (Abb. 5b). Nach dem Ätzen kann man sie nicht mehr sehen. Möglicherweise folgen sie den Versetzungen an den Kristallebenen des kubischen Gitters des Aluminiums.

Die größeren Tunnel breiten sich auf einer größeren Fläche aus und sind wahrscheinlich von einer anderen Natur als die von EDELEANU (13) und DUNN und BOLON (5) beschriebenen sehr kleinen Tunnel, die bei 24 000facher Vergrößerung mit dem Elektronenmikroskop (Durchstrahlungsaufnahmen) sichtbar werden. Ihre Größe beträgt ca 0,1 μ , sie ändern rechtwinklig ihre Richtung und münden häufig in einen anderen Tunnel oder in ein Loch hinein.

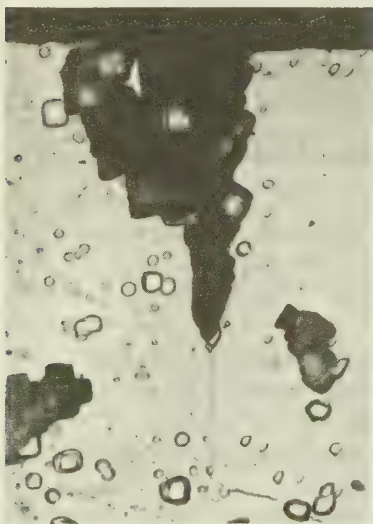


Abb. 5a: Tunnelkorrosion
an einer Korngrenze
2h 10mA.cm⁻², 0,1M-KCl,
geätzt, 1300x

Abb. 5b: Mikrotunnel im Al
2h 10mA.cm⁻², 0,1M-KCl,
2000x

Schon zu Beginn des Lochfraßes ist der Angriff an den Korngrenzen bevorzugt. Das stimmt mit den Erwartungen EDELEANUS (13) und PEARSONS u.a. (14) überein.

Auf dem Querschliff zweier Proben (korrodiert bei -400 mV, bzw. -315 mV) wurden alle Löcher gezählt und der Anteil, der im Kontakt mit einer Korngrenze stand, ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

T a b e l l e I

U_H /mV/	Zahl der Löcher/cm	Davon im sichtbaren Kontakt mit KG	%
-400	81	45	55
	65	46	71
-315	46	29	63

3.2. Untersuchungen zur Morphologie der Lochfraßstellen

Das Studium der Lochfraßmorphologie verdient in der Untersuchung der ungleichmäßigen Korrosion besondere Aufmerksamkeit. Arbeiten an verschiedenen Metallen in verschiedenen Lösungen unterscheiden sich diesbezüglich oft in ihren Aussagen.

Auf Aluminium in neutralen KCl-Lösungen sind regelmäßig halbkugelige Löcher, wie die von KAESCHE (20) bei pH 11 gefundenen, nicht beobachtet worden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß seine Versuche nicht an rekristallisiertem, sondern an kaltgewalztem Al ausgeführt wurden. In der Nähe des Lochfraßpotentials entstehen am vorliegenden System Al/KCl pH 7 unregelmäßige kristallographisch geätzte Stellen; Abb. 6 zeigt die kristallographische Form eines Lochbodens, aufgenommen mit dem REM. Es sei hier an die oben erwähnten Tunnel erinnert, in welchen, wie auch in den kristallographischen Stellen eines Loches,

der anwesende saure Elektrolyt gegen Verdünnung durch Konvektion und Diffusion gut geschützt ist und so eine gewisse Stabilität des Korrosionsvorgangs aufrechterhalten werden kann.



Abb. 6: REM-Aufnahme eines Lochbodens
-400 mV, 0,1M-KCl, 2000x

Nach einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von RICHARDSON und WOOD (1) hängt die Morphologie des Angriffs am Reinstaluminium in chloridhaltigen Lösungen vom Elektrodenpotential ab. Die Autoren haben Elektroden aus reinem Al (Fe 0,004%, Cu 0,002%, Si 0,003%) mit an Luft gebildeten Oxidschichten in 1M-KCl bei verschiedenen Potentialen potentiostatisch polarisiert. Anschließende rasterelektronenmikroskopische Prüfungen zeigten, daß bei -475 und -315 mV (SHE) kristallographisch geätzte Löcher, und bei +240 und +1240 mV polierte Löcher entstanden sind.

In eigenen Untersuchungen wurde die Morphologie des Lochfraßes an Reinaluminium in KCl-Lösungen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und von der Konzentration des Elektrolyten ermittelt.

Da bei hoher anodischer Polarisierung die Stromdichte der Aluminiumauflösung steil ansteigt, mußte zur Vermeidung von Potentialverfälschungen eine spezielle Meßanordnung verwendet werden. In den potentiostatischen Regelkreis (Potentiostat Jaissle, Modell 1000 T-A) wurde ein elektronisches Steuergerät geschaltet, das folgende drei Funktionen zu erfüllen hatte:

1. Es unterbricht den Regelkreis des Potentiostaten beim Erreichen eines vorgewählten Stromwertes; der Stromkreis bleibt je nach Wahl entweder geöffnet oder wird nach einer wählbaren Pause von 0,3 bis 5 s wieder automatisch geschlossen.

2. Die durchgegangene Ladungsmenge wird bei jedem Impuls integral gemessen, addiert, digital angezeigt, und nach Erreichen einer gewählten Ladungsmenge wird der Kreis unterbrochen.

3. Die einzelnen Polarisationsdauern werden gemessen, addiert und digital angezeigt.

Die Genauigkeit der durch das Gerät angegebenen Messwerte war besser als 1 %. Bei den Versuchen betrug die maximale Stromdichte 10 mA.cm^{-2} , die Pause zwischen den Impulsen 1s und die durch eine Probe hindurchgegangene Ladungshöchstmenge 5 Coulomb.

Wie aus Abb. 7 hervorgeht, ändert sich die Impulslänge in Abhängigkeit von der durchgegangenen Ladung Q nur bis zu etwa 1 Coulomb (in 1M-KCl) und bleibt dann konstant (gemessen bis zu 5 C). In Abweichung davon wird in einzelnen Fällen auch oberhalb 1C eine weitere Zunahme der Impulslänge mit der Ladung gefunden, was auf die wachsende wahre Lochoberfläche zurückzuführen ist. Davon abgesehen scheint die Annahme berechtigt, daß an der Elektrodenoberfläche ein stationärer Zustand aufrechterhalten wird.

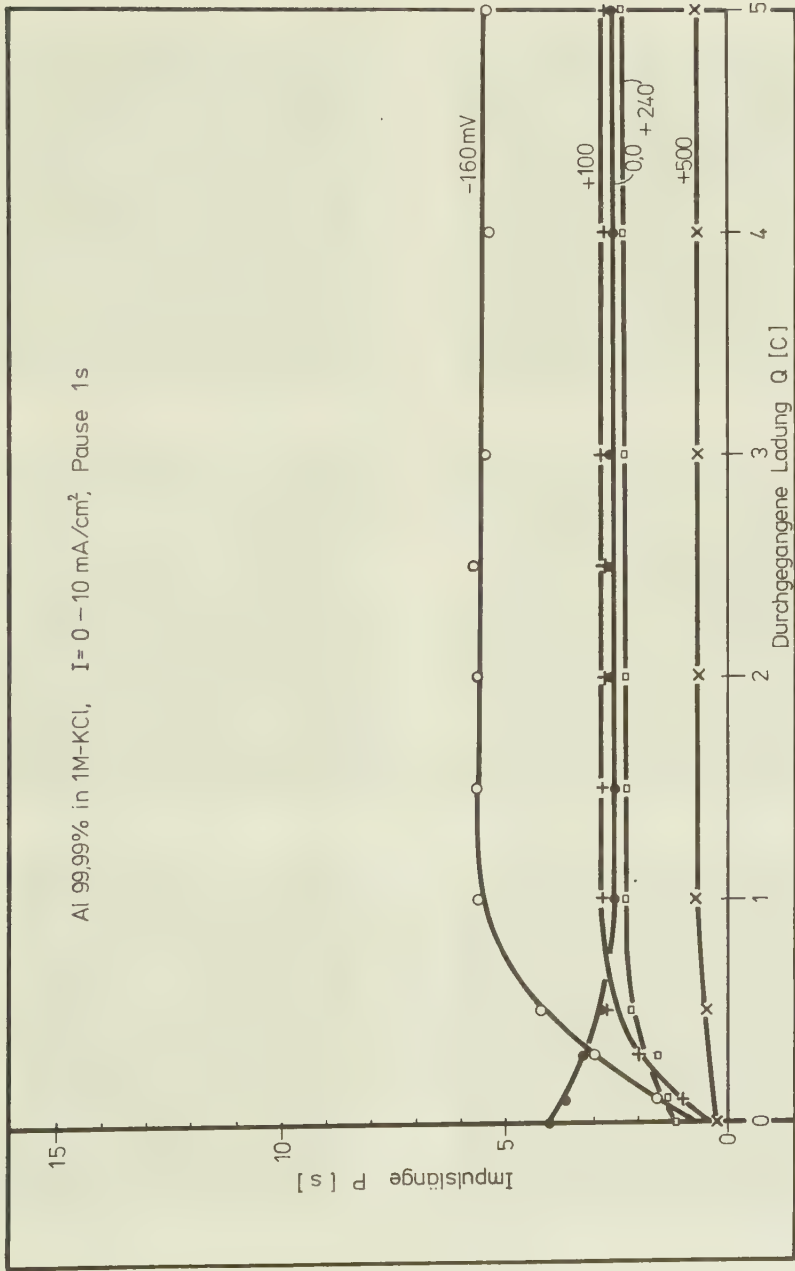
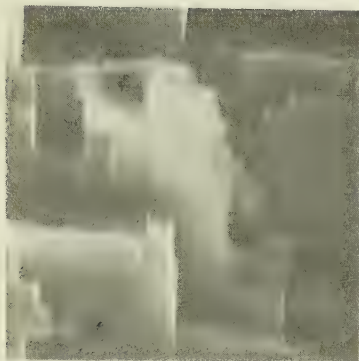


Abb.7. Impulslänge als Funktion der Ladungsmenge

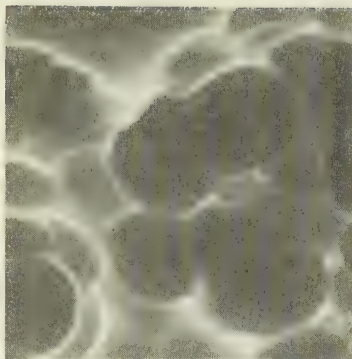
Zur Bestimmung des Elektrodenpotentials, bei welchem die Morphologie der Löcher von kristallographisch in nicht-kristallographisch umschlägt, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, nach unterschiedlicher potentiostatischer Polarisierung von Reinaluminium in 4M- und 0,1M-KCl-Lösungen herangezogen. Die Ladungsmenge betrug je 5 C. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8 und 9 für 4M- und 0,1M-KCl-Lösungen dargestellt. Es wird deutlich, daß sich das Umschlagspotential bei einer 10fachen Verdünnung des Chlorids um ca 300 mV in positive Richtung verschiebt. Es ist anzunehmen, daß ohne Unterbrechungen des Stromkreises der morphologische Umschlagspunkt dem Lochfraßpotential etwas näher rücken würde, weil sich die vermutete Elektropolierschicht bei höheren Stromdichten schneller ausbilden würde als bei der hier angewandten Impulsmethode. Die experimentelle Durchführung ist jedoch infolge des stromdichteabhängigen Spannungsabfalls im Messkreis kaum möglich.

Das Umschlagspotential steigt mit abnehmender Cl^- -Konzentration an, wobei zwischen $\log/\text{Cl}^-$ und U ein linearer Zusammenhang besteht (Abb. 10). Die Unsicherheit, die in die Bestimmung des Übergangspotentials anhand der REM - Aufnahmen eingeht, wird umso größer, je kleiner die Cl^- -Konzentration ist (Abb. 10). Im Übergangsbereich kann man oft an einem einzigen Loch sowohl scharfe Kristallkanten als auch glatt polierte Oberflächen beobachten.

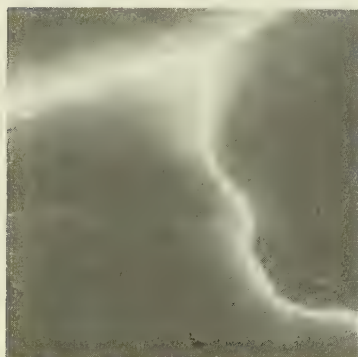
Im nichtkristallographischen Bereich wurde außerdem die Potentialabhängigkeit der Lochbildungsrate bestimmt (Abb. 11). Dazu wurden sämtliche Löcher in einer Flächeneinheit von $100 \mu^2$ ausgezählt. Die Lochbildungsrate steigt logarithmisch mit dem Potential an. Ähnliche Beobachtungen beschreibt KAESCHE (16, Seite 266) bei kleinen positiven Abweichungen vom Lochfraßpotential in NaCl-Lösungen von pH 11.



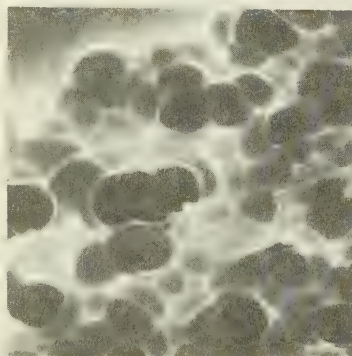
- 500 mV



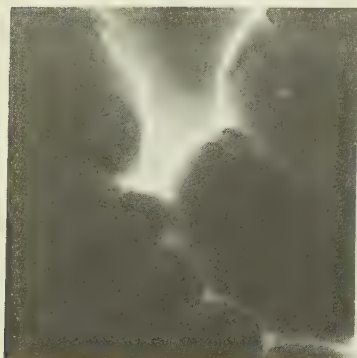
- 160 mV



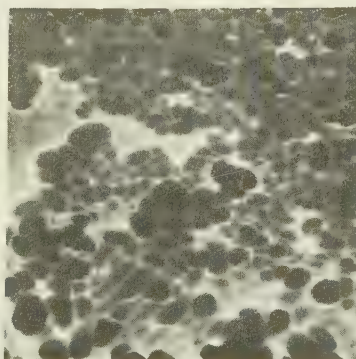
- 450 mV



+ 100 mV

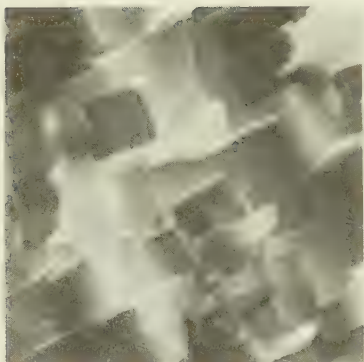


- 370 mV

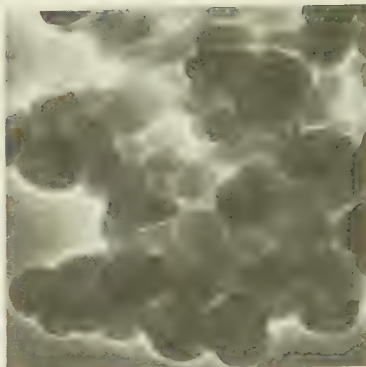


+ 240 mV

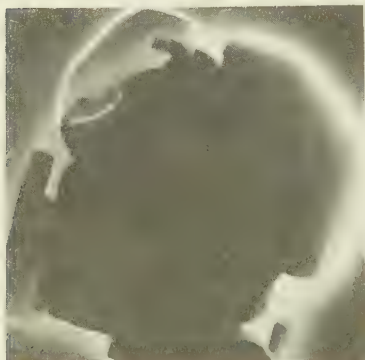
Abb. 8: Änderung der Morphologie und Lochbildungsrate
in 4M-KCl, nach $Q = 5 \text{ C}$; 5000x



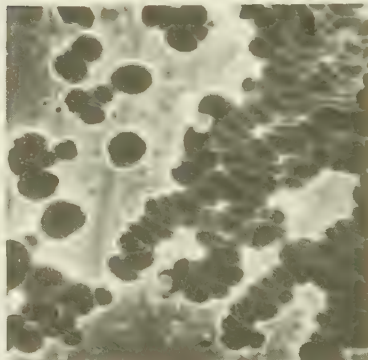
- 370 mV



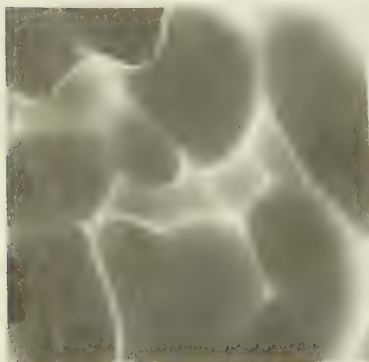
+ 240 mV



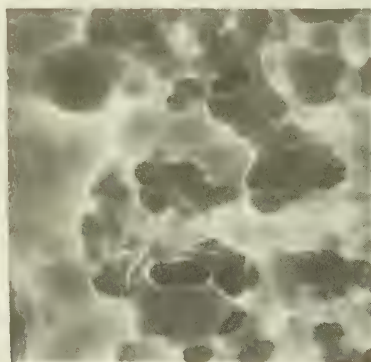
- 100 mV, 2800x



+ 500 mV



+ 100 mV



+ 1000 mV

Abb. 9: Änderung der Morphologie und Lochbildungsrate
in 0,1M-KCl, nach $Q = 5 \text{ C}$; 5000x

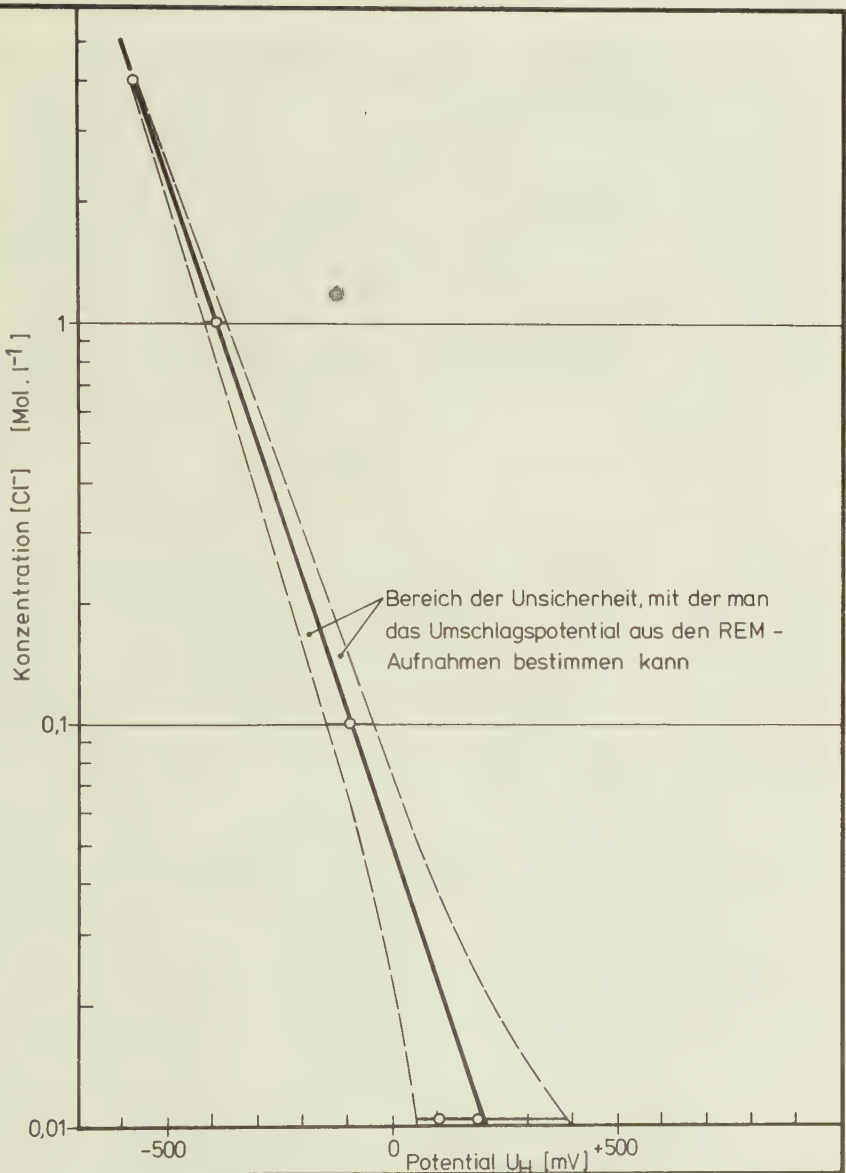


Abb.10. Potential des Übergangs vom kristallographischen zum nichtkristall. Lochfraß als Funktion der $[Cl^-]$ -Konz.

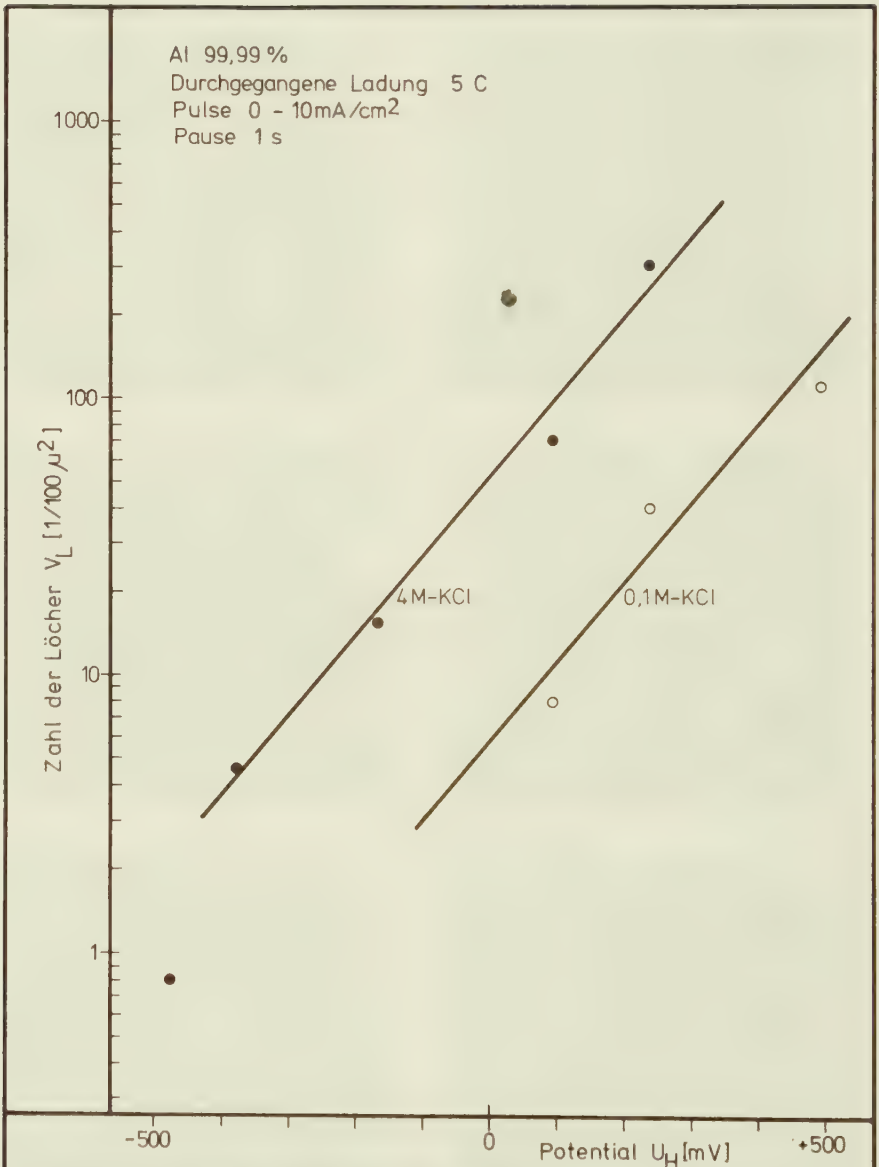


Abb.11. Potentialabhängigkeit der Lochbildungsrate im nichtkristallographischen Bereich

3.3. Analyse der Impulsmessungen im nichtkristallographischen

Bereich

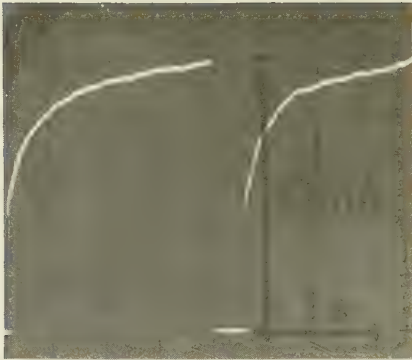
Um weitere Aussagen über das Korrosionsverhalten einer Aluminiumoberfläche nach Belastung mit einem Spannungsimpuls zu bekommen, wurde der Stromverlauf während eines Spannungsimpulses oszillographiert.

Die Aufnahmeserie in Abb. 12 zeigt die Strom-Zeitverläufe an einer mit 5C in 0,01M-KCl korrodierten Elektrode bei +500 mV nach verschiedenen langen Impulspausen. Nach einer Pause von 0,3s haben sich die Verhältnisse an der Oberfläche, bzw. in den Löchern, noch wenig verändern können, und der folgende Impuls erreicht wieder schnell die obere Stromgrenze von 10 mA. Nach 1s - Pause sieht der Stromverlauf anders aus. Die Kurve enthält zwei aufeinander folgende Plateaus, deren erstes bei noch längeren Pausen (5, bzw. 30 s) noch ausgeprägter wird.

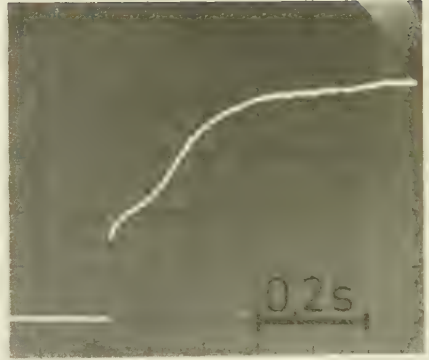
Weiter hat die Untersuchung des Stromverlaufs in verschiedenen Phasen des wachsenden Lochfraßes (nach 0; 0,1; 0,3; 3 und 5 C) ergeben, daß sich zwei Plateaus der Kurve, proportional zur durchgeflossenen Ladungsmenge, erst im Laufe der Polarisierung entwickeln.

Abb. 13 gibt den typischen zeitlichen Verlauf des Stromes in 0,01M-KCl bei +240 mV nach einer Pause von 1s wieder.

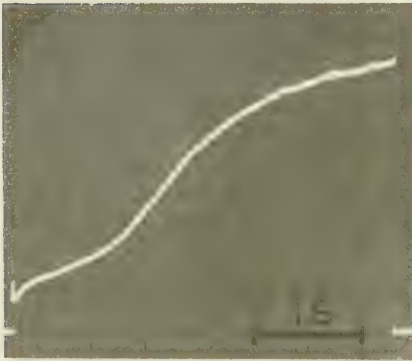
Nimmt man an, daß zur Auflösung des Aluminiums in KCl-Lösungen die Wanderung der Cl^- - Ionen zur Oberfläche notwendig ist, so würde das erste Plateau der Wiederaanreicherung des Lochelektrolyten mit Cl^- - Ionen (Teil 2 der Kurve in Abb.13), bzw. bei sehr positiven Potentialen der Neubildung der Elektropolierschicht nach der Pause entsprechen. Erst dann kann die Aluminium-Auflösungsstromdichte schnell wachsen (Teil 3 der Kurve). Daß es sich um die Cl^- - Überführung handelt wird dadurch unterstützt, daß das erste Plateau in 1M-KCl kaum, in 0,01M-KCl dagegen gut zu beobachten ist. Bei höherer Cl^- - Konzentration wird die erforderliche Anreicherung an der Oberfläche wahrscheinlich sehr schnell erreicht, so daß das Plateau unmeßbar kurz werden kann.



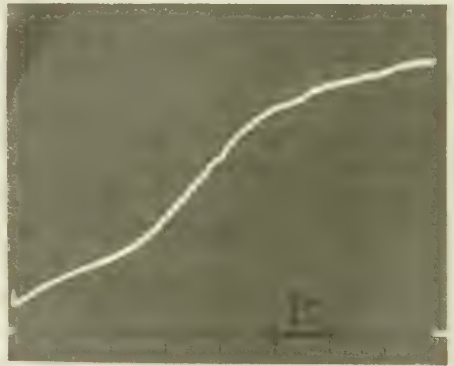
0,3 s



1 s



5 s



30 s

Abb. 12: Strom - Zeitverlauf während eines Spannungsimpulses
nach verschieden langen Impulspausen
+ 500 mV, 0,01M-KCl, pH 7 - 8, $Q > 5$ C

Der oberste Teil 4 der Stromanstiegskurve hält die kleinen Stromdichteoszillationen fest, die je einer neuen Lochbildung, bzw. Lochrepassivierung entsprechen können.

Es werden noch keine Oszillationen am Anfang des Teiles 2 der oszillographischen Kurve beobachtet, wo sich erst die für das Lochfraßwachstum notwendige hohe Cl^- -Konzentration in den Lochfraßstellen ausbildet (s. 16, Seite 267). Man kann sich leicht vorstellen, daß die oberen Teile 3 und 4 mit den feinen überlagerten Oszillationen den Vorgang von "Aktivierung" und "Passivierung" eines Teiles der wachsenden Löcher unter potentiostatischen Bedingungen darstellen, der als Potentialschwankung bei galvanostatischer anodischer Polarisation früher von KAESCHE (16, Seite 267) erörtert und von MASING und ALTENPOHL (71) eingehend untersucht worden ist.

Die letzteren Autoren führen die Potentialschwankungen eher auf Veränderungen des Ohmschen Spannungsabfalls in den lokalen Anoden zurück, die durch entweichende Wasserstoffblasen verursacht werden. Die beiden Vorstellungen widersprechen sich jedoch nicht. Es wäre wohl möglich, daß nach dem Entweichen der Wasserstoffblase der in das Loch eindringende Elektrolyt den hochkonzentrierten Lochelektrolyten so stark verdünnt, daß sich das Loch teilweise oder ganz repassiviert.

Auf eine weitere Diskussion dieses Mechanismus soll hier nicht eingegangen werden.

Nachdem die Elektrode mit 5 C korrodiert worden ist, entsprechen also die einzelnen Teile des Stromdichteanstiegs vermutlich folgenden Vorgängen:

1. Aufladung der elektrischen Doppelschicht;
2. Neubildung der Elektropolierschicht;
3. Al-Auflösung in aktiven Löchern;
4. Wachstum vorhandener und Bildung, bzw. Repassivierung neuer Löcher.

Das erste Plateau wurde erst beobachtet, nachdem eine gewisse Ladungsmenge Q durch die Elektrode hindurchgeflossen (ca 5 C), d.h. also eine Anzahl Löcher erzeugt worden war.

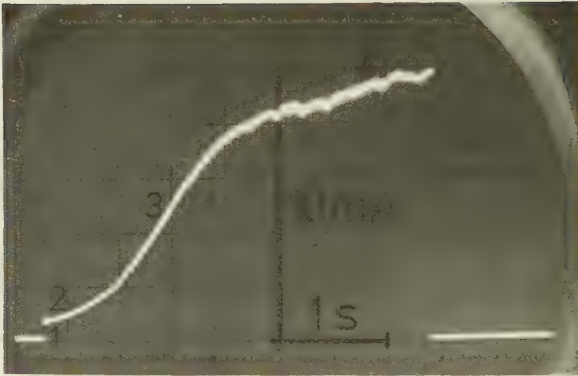


Abb. 13: Strom-Zeitverlauf bei +240 mV, 0,01M-KCl,
Pause 5s

Durch Rühren wird die Impulsdauer, infolge der erhöhten Beweglichkeit des konzentrierten Elektrolyten in den Löchern, die ziemlich flach sind (s. Abb. 8 und 9), wesentlich verlängert (Abb. 14). Die Elektropolierschicht wird dabei wahrscheinlich gestört und als Folge davon sinkt die Auflösungsgeschwindigkeit.

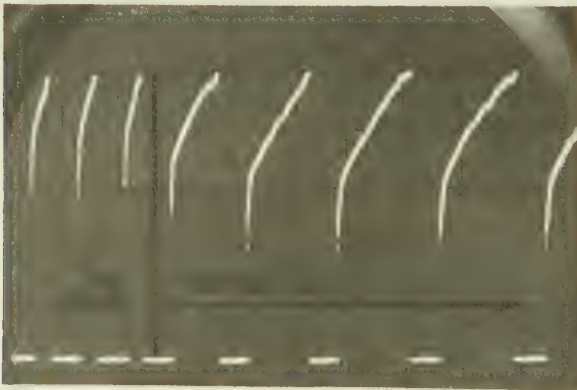


Abb. 14: Einfluß des Rührens auf die Impulsdauer
+1000 mV, 0,01M-KCl, Pause 1s, nach 5C

3.4. Messungen an vorkorrodierten Al-Elektroden

Viele elektrochemische Messungen auf dem Gebiet der ungleichmäßigen Korrosion wurden an frischen Elektroden ausgeführt, die noch keinen tieferen Korrosionsangriff erlitten hatten. Die Elektrode kann sich daher noch in einem Zwischenzustand befunden haben, der nicht mehr für das Studium der Lochkeimbildung geeignet ist, in dem aber das Verhalten einer korrodiierenden Elektrode mit wachsenden Löchern noch nicht ausgeprägt genug ist.

Es sind daher sowohl am Reinaluminium als auch an der AlCu4-Legierung (s. Kap.5.4.) Messungen an Elektroden ausgeführt worden, die sich in einem fortgeschrittenen Korrosionszustand befanden.

Aus der Literatur ist zu entnehmen (22,23), daß das Lochfraßpotential häufig als jene Potentialschwelle aufgefaßt wird, die überschritten werden muß, um Lochfraß zu erzeugen, und bei deren Unterschreiten bereits vorhandene Löcher repassiviert werden.

In Wirklichkeit sind die Verhältnisse jedoch insofern komplizierter, als zwischen verschiedenen definierten Lochfraßpotentialen unterschieden werden muß (84), bei denen die obigen Kriterien nur noch bedingt zutreffen. Es handelt sich dabei um die Existenz zweier Potentiale des Lochfraßes, deren eines für das Entstehen, eines für das Repassivieren der Löcher kritisch ist. (Diese Frage soll noch im Kap.5.6. behandelt werden).

Es schien daher interessant, zu untersuchen, wie sich Al-Elektroden, die Lochfraß erleiden, nach Unterschreitung des Lochfraßpotentials verhalten, und die Ergebnisse mit denen an der AlCu4-Legierung erhaltenen zu vergleichen(s. Kap. 5.5.).

Versuchsaufbau:

Zur Untersuchung dieser Frage wurden Al-Elektroden in 1M-KCl von pH 2 bis pH 8 bei einem Potential $U_1 = -480 \text{ mV}_H$, d.h. 30 mV oberhalb des Lochfraßpotentials U_{LF} , potentiostatisch korrodiert.

Zur Vermeidung eines übermäßigen Spannungsabfalls $\Delta U = i \cdot R$ im Elektrolyten wurde die maximale Stromdichte wiederum durch das bereits im Abschnitt 3.2. beschriebene Gerät auf $i_{\max} = 30 \text{ mA.cm}^{-2}$ begrenzt. Nachdem eine Ladung von $Q = 20 \text{ C}$ durch die Elektrodenoberfläche getreten war, wurde ohne Unterbrechung des Stromkreises ein Potential $U_2 = -700 \text{ mV}$ vorgegeben.

Außerdem wurde an einer derartig vorbehandelten Elektrode eine Stromspannungskurve gemessen, indem die Elektrode jeweils 1/2 Stunde auf verschiedene Potentiale gebracht wurde, die kleiner waren als das Lochfraßpotential U_{LF} .

Versuchsergebnisse:

a) Die nach dem beschriebenen Verfahren ermittelte Stromspannungskurve ist in Abb. 15 dargestellt. Man erkennt, daß nach dem Unterschreiten von U_{LF} überraschenderweise ein anodischer Strom mit einer Dichte von ca $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ erhalten bleibt, deren Ursache zunächst unklar ist.

Extrapoliert man, wie dies in Abb. 16 geschehen ist, Messungen von KAESCHE (20) zur Diffusionsgrenzstromdichte von Al bis zu dem hier vorliegenden pH 7,7, so ergibt sich lediglich ein Wert von $< 1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Ähnliche Werte findet man bei HEUSLER (24). Dies bedeutet, daß die oben erwähnte Stromdichte zu groß ist, als daß sie auf eine gleichmäßige anodische Auflösung nach der Gleichung



zurückgeführt werden könnte.

b) Nach dem Potentialsprung von -480 mV auf -700 mV stellt sich relativ schnell eine anodische Stromdichte von $0,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ ein, die bis zu einer maximalen Versuchsdauer von 100 h konstant bleibt.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Elektroden, die in Abb. 17 dargestellt ist, ergibt bei schwacher Vergrößerung, daß die Lochfraßstellen, die sich bei -480 mV gebildet haben, bei -700 mV, d.h. unterhalb des Lochfraßpotentials, weiter wachsen.

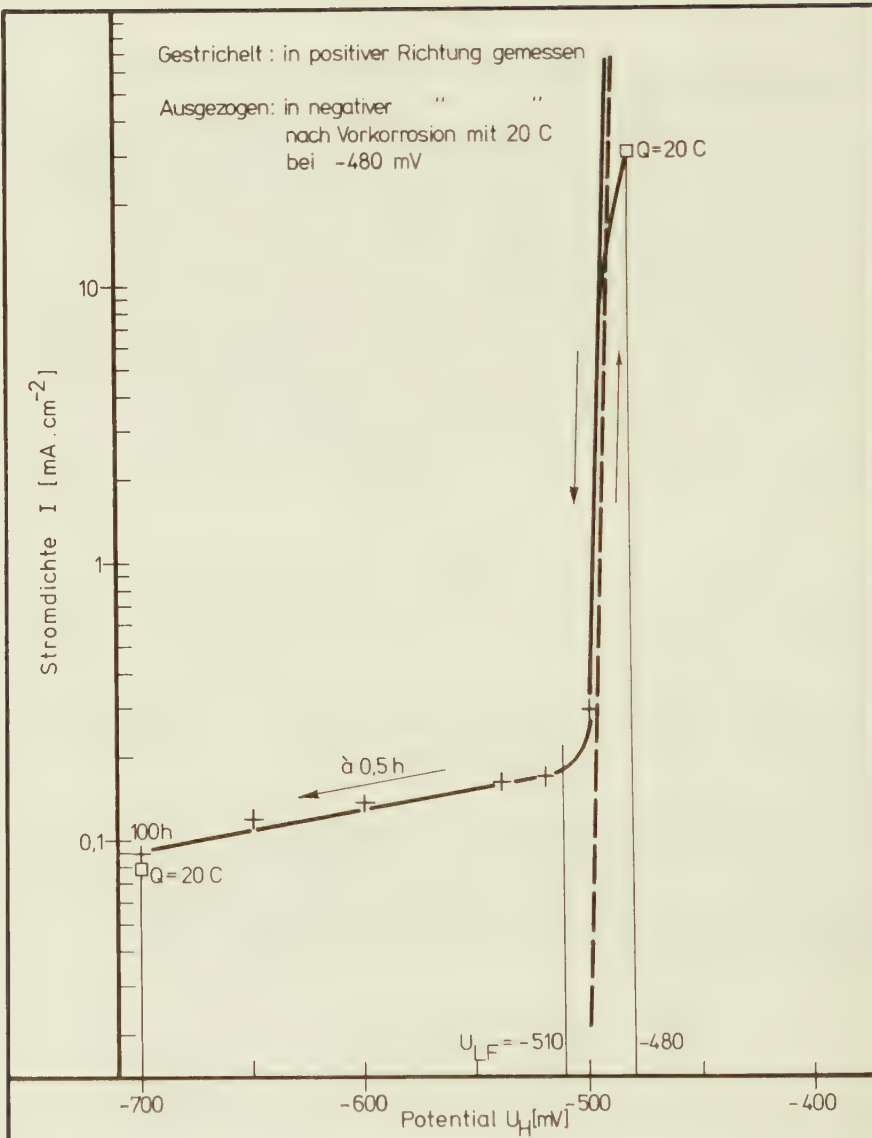


Abb. 15. Stationäre potentiostatische I-U-Kurven von Al 99,99 in 1M-KCl pH 7,7

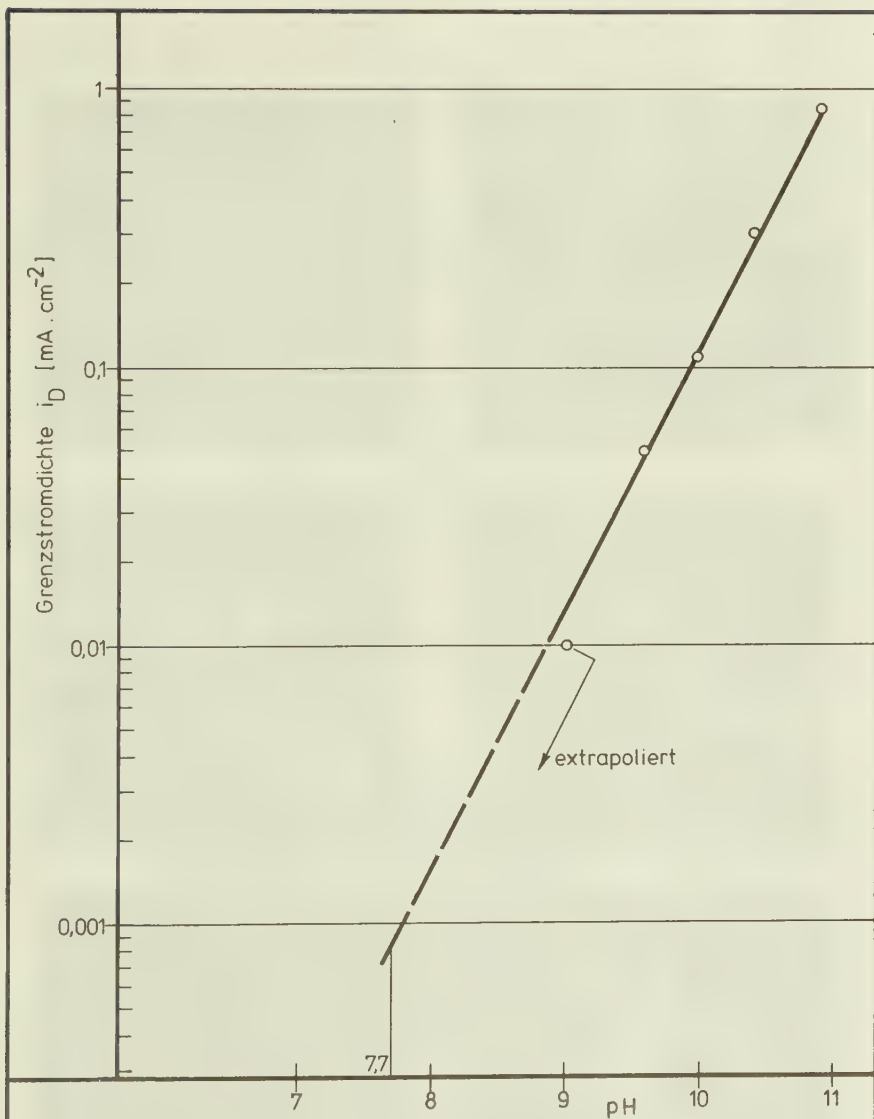
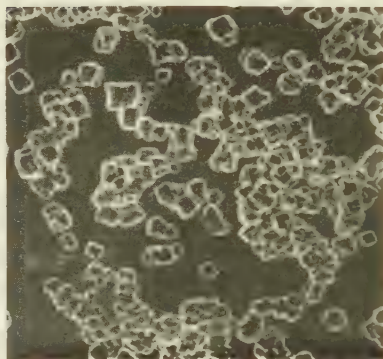
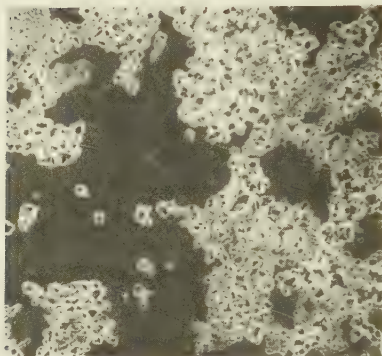


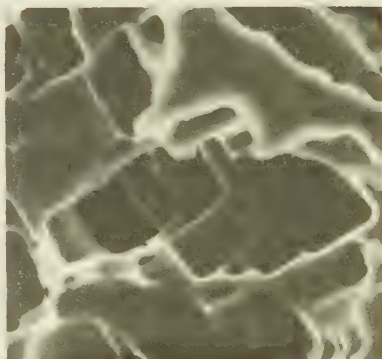
Abb.16. Diffusions-Grenzstromdichte der anodischen Al - Auflösung in 1M-NaCl als Funktion des pH-Wertes (nach KAESCHE)

nach Q = 20 C bei -480 mV

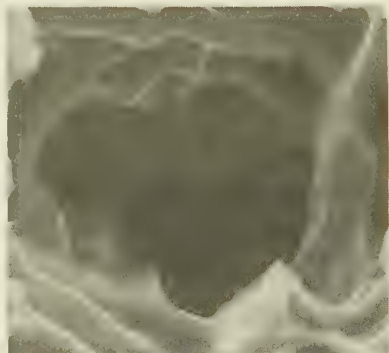
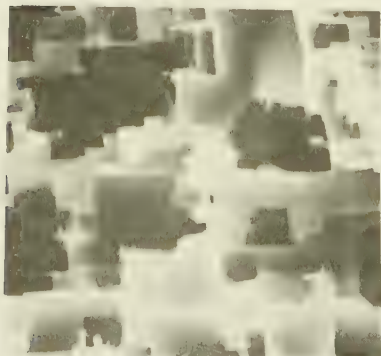
nach Q = 20 C bei -480 mV
+ 30 C bei -700 mV



160x



1600x



3200x

Abb. 17: Fortschreiten und Morphologieveränderung des Angriffs
unterhalb des Lochfraßpotentials
Al rekristal., 1M-KCl neutral, REM-Aufnahmen

Demnach ist der in Abb. 15 dargestellte anodische Strom unterhalb von U_{LF} auf Lochfraß zurückzuführen.

Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, daß sich dabei die Morphologie des Lochfraßes ändert. Während nämlich oberhalb von U_{LF} scharf rechteckig geätzte Ecken und Kanten entstehen, verschwindet dieser kristallographische Angriff unterhalb von U_{LF} . Genauere Untersuchungen ergeben, daß sich die Ecken des kristallographischen Lochfraßes bereits 10 mV unterhalb U_{LF} runden.

Andererseits wird der "kristallographische" Lochfraß oberhalb U_{LF} nur bis ca. -400 mV beobachtet (s. Abb. 10). Bei noch positiveren Potentialen wird dies vermutlich durch eine Elektropolierschicht verhindert (s. Abschnitte 3.2. und 3.3.).

Während die bisherigen Betrachtungen für pH 2 und pH 7,7 zutreffen, ist bei pH 11 weiteres Wachstum der Löcher unterhalb U_{LF} gehemmt. In diesem Falle beobachtet man unter dem Rasterelektronenmikroskop eine dicke, von Rissen durchzogene Schicht auf der Elektrodenoberfläche (Abb. 18), die mit der von KAESCHE (20, 21) gefundenen Aluminiumhydroxidschicht identisch sein muß. Dem Augenschein nach bilden sich die Lochfraßstellen ausschließlich in den Rissen aus.



Abb. 18: Eine Schicht auf der Oberfläche von Al kaltgewalzt, in 1M-KCl, pH 11, nach 20 C bei -480 mV + 20 C bei -700 mV, 160x

c) In weiteren Versuchen wurde bei pH 2, 7 und 11 der Einfluß einer Elektrolytbewegung auf die Stromdichte bei -700 mV untersucht. Dabei ergaben sich die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Ergebnisse.

T a b e l l e I I

Absinken der Stromdichte bei -700 mV von 0,090 auf mA.cm^{-2}

pH	S t r o m d i c h t e	
	Elektrolyt in Ruhe	Elektrolyt bewegt
2	0,090	0,070
7,7	0,090	0,050
11	0,060	>1

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, führt das Rühren des Elektrolyten bei pH 2 und pH 7,7 zu einem Absinken der Stromdichte. Dieses Absinken der Stromdichte im bewegten Elektrolyten könnte mit dem Vorliegen eines Diffusionsgrenzstromes für die kathodische Teilreaktion der Wasserstoffabscheidung erklärt werden, wenn es bei pH 7,7 nicht größer wäre, als bei pH 2.

Eine zweite Möglichkeit zur Deutung der Rührabhängigkeit wäre das Vorliegen eines Diffusionsgrenzstromes für die kathodische Teilreaktion der Sauerstoffreduktion. Versuche in luftgesättigter Lösung ergaben jedoch, daß auch diese Deutung hier nicht zutreffend ist.

Bei pH 11 werden die beobachteten Effekte von der Reaktion der gleichmäßigen Al-Auflösung überlagert. Dabei ist, wie von KAESCHE (20) beschrieben, der Transport von Hydroxylionen zur Elektrodenoberfläche für die anodische Teilreaktion der Metallauflösung geschwindigkeitsbestimmend. Dementsprechend wird der (anodische) Summenstrom im bewegten Elektrolyten größer als im unbewegten.

d) Wie Abb. 19 zeigt, ist die Reststromdichte des Plateaus der zurückgemessenen I - U - Kurve unterhalb von U_{LF} von der bei der Vorkorrosion durchgegangenen Ladung abhängig.

Im Hinblick auf die Existenz tiefer Tunnel am Lochboden des korrodierenden Reinaluminiums (s. Abb. 5 a, b) wird als Deutung der beobachteten Effekte vorgeschlagen, daß in den geschützten Lochfraßstellen der vorkorrodieren Al-Elektrode die Auflösung von Al auch unterhalb von U_{LF} weiter verlaufen kann.

In den Tunneln liegt ein saurerer Lochelektrolyt vor, der bei dem durch die Geometrie der Tunnel bedingten erschwerten Transport der Reaktionsteilnehmer aus, bzw. in die aktive Lochfraßstelle eine Möglichkeit hat, den niedrigen pH-Wert aufrechtzuerhalten.

Darüber hinaus ist die kathodische Wasserstoffabscheidung an Al stark gehemmt, so daß sich durch diese kathodische Reaktion der pH-Wert nicht schnell genug erhöhen kann, was für die Repassivierung der Löcher unterhalb U_{LF} notwendig wäre.

Sowohl Transport als auch Reaktionshemmungen tragen zu einer bedeutenden Stabilität der Korrosion bei.

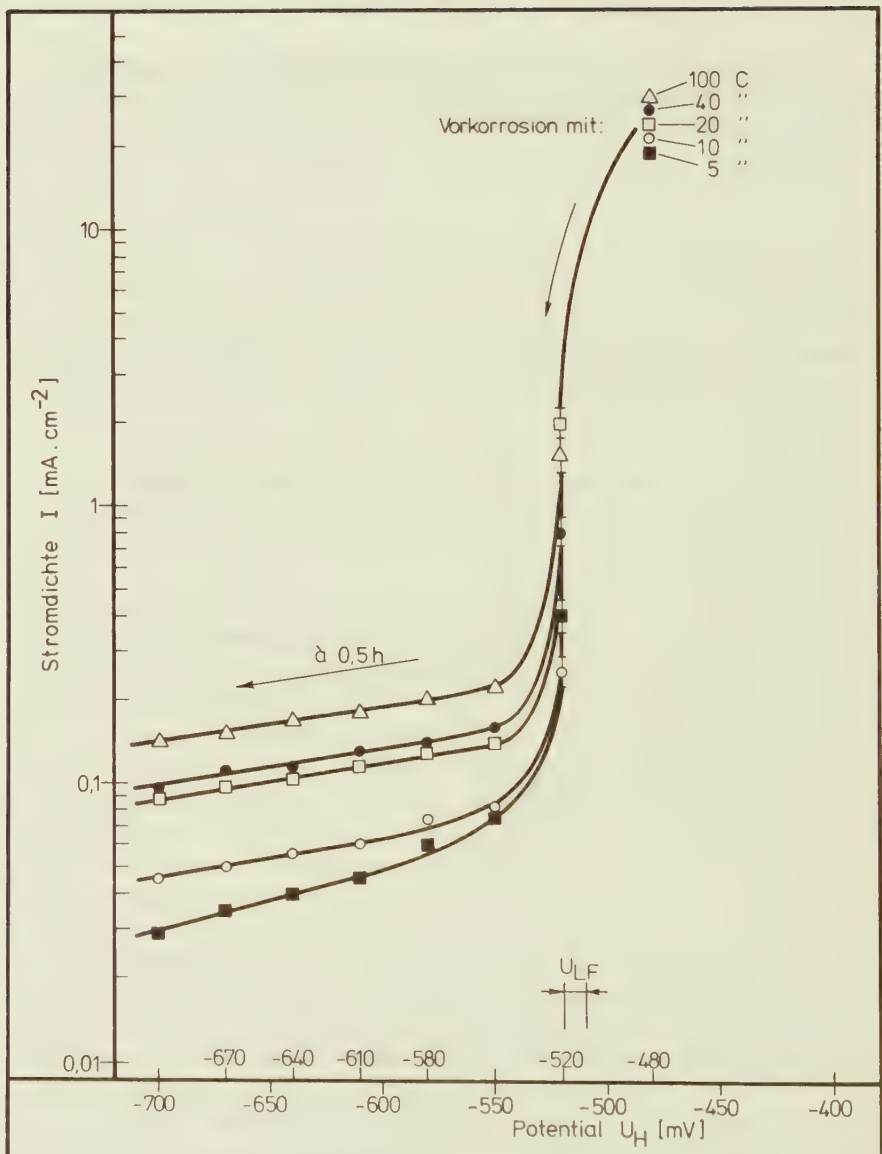


Abb. 19. $I-U$ -Kurve von Al 99,99, vorkorrodert bei -480mV in 1M-KCl neutral, in kathodischer Richtung

4. Über den Mechanismus des Lochfraßes am Reinaluminium

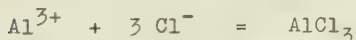
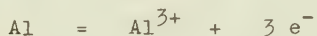
4.1. Die Rolle des Anions

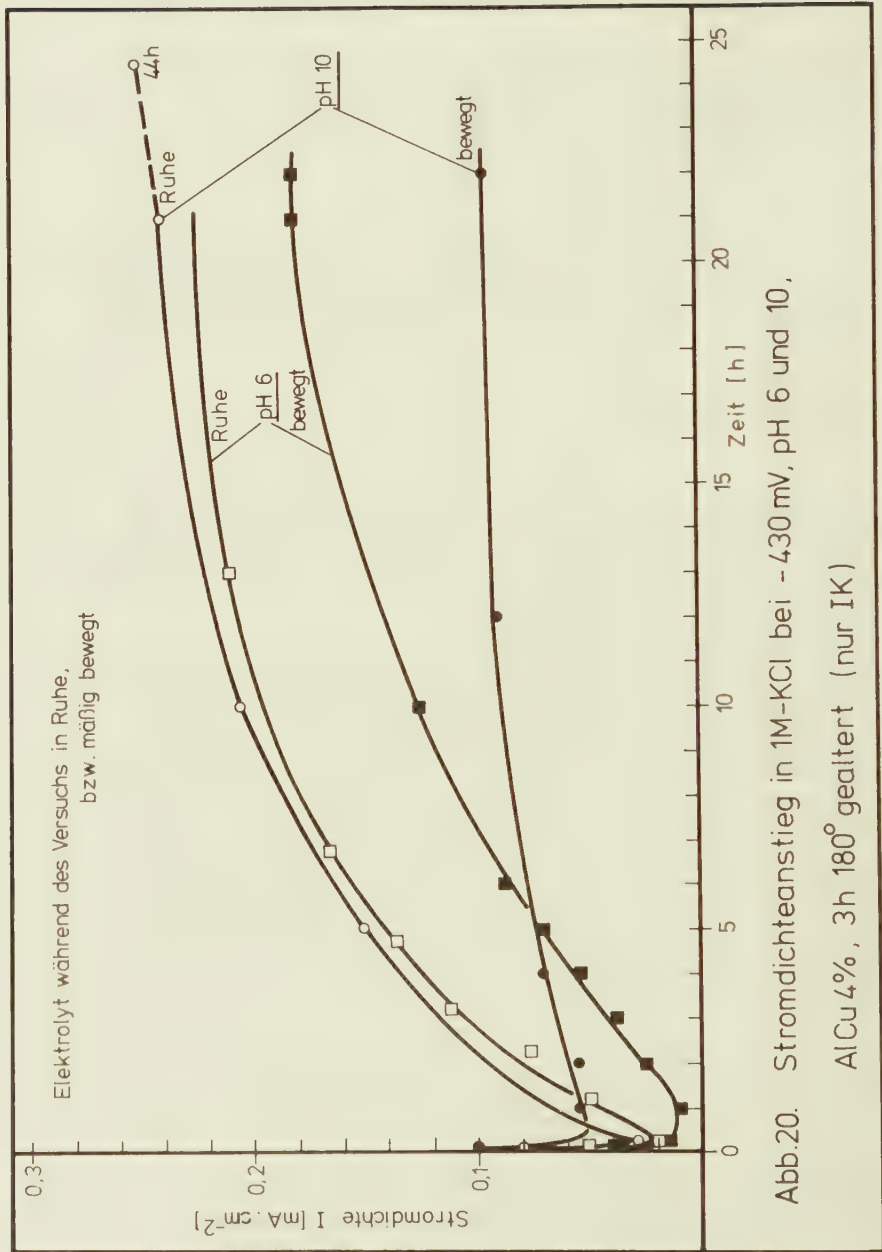
Als Ergänzung zu den Vorgängen, die in einer Lochfraßstelle, bzw. in einem interkristallinen Spalt, ablaufen können, soll im Folgenden die Wirkung der im Elektrolyten anwesenden Anionen betrachtet werden.

4.1.1. Hydroxylionen

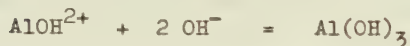
Wie von KAESCHE (19) beschrieben, ist das Einsetzen des Lochfraßes in alkalischen Elektrolyten stärker gehemmt als in neutralen. Z.B. sinkt die Geschwindigkeit des Stromanstiegs jenseits des Lochfraßpotentials (U_{LF}) mit steigendem pH-Wert des vorgelegten Elektrolyten.

Ähnliche Ergebnisse wurden in bewegten Elektrolyten an einer AlCu₄-Legierung in 1M-KCl, pH 6 und 10, erhalten (Abb. 20). Die potentiostatische Messung erfolgte im Potentialbereich der IK. Im bewegten Elektrolyten, d.h. bei erleichtertem Nachschub der OH⁻- Ionen zur Oberfläche, ist die Hemmung der Aluminiumauflösung umso größer, je alkalischer der Haupt-elektrolyt ist. Dies könnte so verstanden werden, daß gerade in dem Moment, in dem die Oxidschicht durchbrochen oder aufgelöst wird, die Lochfraßstelle vom umgebenden Elektrolyten nur durch eine dünne Schicht gesättigter AlCl₃ getrennt ist. Auf der Lochfraßstelle beginnt sich Al aufzulösen und Al³⁺ zu hydrolysieren nach dem Schema:





Eine erhöhte OH^- -Konzentration kann die angesäuerte AlCl_3 -Schicht teilweise neutralisieren und den Lochfraß verzögern.



Das schwerlösliche Aluminiumhydroxid kann sich möglicherweise auf der Elektrodenoberfläche als passivierende Schicht niedersetzen, da sich der pH-Wert in unmittelbarer Nähe der Elektrode von dem des Hauptelektrolyten wesentlich unterscheiden und die Ausfällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ im neutralen Bereich begünstigen kann. Während des Lochwachstums wächst auch die AlCl_3 -Schicht und wird mehr und mehr von den saueren Produkten der Hydrolyse und durch die Lochwände gegen Störungen geschützt. Das erklärt sowohl die größere Hemmung in alkalischen Lösungen, als auch die allgemeine Unabhängigkeit des Lochfraßpotentials vom pH-Wert des Außenelektrolyten bis etwa pH 2.

Es wird weiter auf die Messungen an den jenseits des Lochfraßpotentials vorkorrodierten Al-Elektroden hingewiesen (Kap. 3.4.), deren Summenstromdichten unter dem Lochfraßpotential in neutralen KCl-Lösungen (bis ca pH 8) stark und in saueren Lösungen (pH 2) dagegen wenig bewegungsabhängig sind. Im Gegensatz zur gleichmäßigen Auflösung in alkalischen Lösungen sinkt dabei die Summenstromdichte proportional der Bewegungsintensität.

4.1.2. Andere Anionen

KAESCHE (20, 21) und WRANGLÉN (91) betrachten die Migration des Anions, üblicherweise des Cl^- , mit dem durch den Korrosionsprozess hervorgerufenen Strom, als den hauptsächlich selbsterhaltenden oder autokatalytischen Effekt bei jedem Lochfraß.

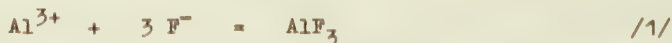
Weiter zeigt WRANGLÉN, daß die Dissoziationskonstanten und Löslichkeitsprodukte der möglichen Verbindungen im Loch eine groBe Rolle für den Verlauf der Lochfraßkorrosion spielen.

Er hat Zusammenhänge zwischen Lochfraß (Lochkeimbildung) und Sulfideinschlüssen in unlegierten und rostfreien Stählen untersucht. Die Korrosion beginnt in der Nähe, bzw. auf dem Sulfideinschluß selbst. Der nachteiligen Wirkung von Schwefel auf die Korrosionseigenschaften von Stählen wird von den Metallen entgegengewirkt, die weniger lösliche Sulfide als Eisen bilden.

Es wird hier ein Versuch unternommen, zu erörtern, warum in wässrigen Lösungen nur Anionen starker (also vollständig dissoziierter) Säuren, z.B. Cl^- , Br^- , J^- , ClO_4^- , NO_3^- Lochfraß hervorrufen.

Die gemessene und berechnete Geschwindigkeit der Aluminiumauflösung in Chloridlösungen reicht aus, um im Lochinneren eine gesättigte AlCl_3 -Lösung aufrechtzuerhalten (20). In Tabelle III sind für die Halogen- und eine Reihe anderer Anionen, die Dissoziationskonstanten der zugehörigen Säuren und die Löslichkeiten der entsprechenden Aluminiumsalze zusammengestellt (20, 29, 67). Es fällt auf, daß die Dissoziationskonstante der HF sehr klein gegenüber den drei anderen Säurekonstanten der Halogenwasserstoffsäuren ist. HF ist also im Wasser praktisch nicht dissoziiert.

Bei einem Versuch auf die Lochfraßanfälligkeit in Kaliumfluorid (Löslichkeit 48 Gew.-%) wandern die F^- -Ionen zur Elektrodenoberfläche. Sollte es zu einem Durchbruch der Oxidschicht kommen, dann würde sich Al auflösen. Nach einem Mechanismus, wie er für Chloride angenommen wird, sollte sich AlF_3 bilden und hydrolysieren:



Da aber HF eine schwache Säure ist, kann sie nicht die nötigen H^+ -Ionen, die den Lochelektrolyten hinreichend ansäuern würden, liefern.

Im Falle der Fluorionen würde jedoch auch die Bildung stabiler Fluorkomplexe mit Al, nämlich AlF_6^{3-} (in saurerer Lösung) über das wenig lösliche AlF_3 (Löslichkeit 0,4 Gew.-%) bis zu AlF_6^{3-} (in alkalischen Lösungen), den Reaktionsablauf unmöglich machen.

T a b e l l e III

Lochfraßpotentiale von Al in verschiedenen 1M-NaX-Lösungen und Dissoziationskonstanten der zugehörigen Säuren *)

Ion X	$U_{\text{LF}}/\text{mV/}$ in 1M-Lsg	Diss. Konstante K_D 1. Stufe, 25°C	Löslichkeit von Al_nX_m , Gew.-%
F	-	HF $6,7 \cdot 10^{-4}$	0,4
Cl	-510	HCl $\text{ca } 10^7$	31,6
Br	-350	HBr $\text{ca } 10^8$	leicht löslich
J	-200	HJ $\text{ca } 10^9$	"
ClO_4	-170	HClO_4 $\text{ca } 10^7$	"
NO_3	+1700	HNO_3 22	"
CNS	+1200	HCNS 0,142	-
SO_4	} >> 3 V	H_2SO_4 $\text{ca } 10^3$	27
PO_4		H_3PO_4 $7 \cdot 10^{-3}$	unlöslich
CrO_4		H_2CrO_4 0,18	-
$(\text{COOH})_2$		$5 \cdot 10^{-5}$	-
JO_3		0,17	-

*) Die Werte von K_D sind übernommen aus G. HÄGG: Kemisk reaktionslära, Stockholm 1966. Die Werte von U_{LF} stammen von H. KAESCHE (16, Seite 266), bzw. von GALVELE u.a. (67), die Löslichkeitsangaben von D'ANS und LAX (29).

Die hemmende Wirkung der Fluorionen wurde durch einen Versuch bestätigt.

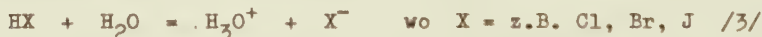
Eine bei -570 mV in einer 1M-KCl-Lösung korrodierende Al-Elektrode (nach einer Vorkorrosion mit 20C bei -480 mV), die erfahrungsgemäß bis zu 100h mit einer konstanten Stromdichte korrodiert (s. Kap.3.4.), wird nach einem Zusatz von NaF innerhalb 0,5 - 1 h passiv.

Bei einer Erhöhung des Potentials auf 30 mV über U_{LF} steigt der Strom nur sehr langsam von 0,005 bis 0,15 mA.cm⁻² während 0,5h an, was auf die konkurrierende passivierende Reaktion der Fluorionen hinweist.

Die lochfraßerhaltende Reaktion ist also bei den Fluorionen wahrscheinlich zweifach gehemmt:

1. Durch die sofortige Bildung starker AlF_n^{3-n} Komplexe (21);
2. Da die Hydrolyse von AlF_3 in keinem nenneswerten Ausmaß stattfindet. Sie ist aber für die anderen lochfraßerzeugenden Anionen von Bedeutung.

Das Gleichgewicht der Reaktion



muß so weit nach rechts verschoben sein, daß die H_3O^+ -Aktivität einen pH-Wert von etwa 2 garantiert, und der Bereich der Al_2O_3 - Instabilität erreicht wird, damit sich das Loch nicht repassiviert. Durch die Hydrolyse von AlX bildet sich im Loch die Säure HX, wobei der pH-Wert von der Dissoziationskonstanten dieser Säure abhängt. Nun sind die Dissoziationskonstanten mit Hilfe von Aktivitäten definiert, die nur in verdünnten Lösungen durch Konzentrationen ersetzt werden können. In einem Loch liegt aber ein sehr konzentrierter Elektrolyt vor, und die Aktivitätskoeffizienten sind unbekannt. Bei der hier vorliegenden qualitativen und vergleichenden Betrachtungsweise wird jedoch mit Ionenkonzentrationen gerechnet, um ein vergleichendes Bild geben zu können.

Aufgrund früherer Untersuchungen (20) wird angenommen, daß der pH-Wert des Lochelektrolyten ca 2 beträgt. Trotz eines möglicherweise bis zu einer Größenordnung großen Fehlers kann man die Verhältnisse im Loch folgendermaßen beschreiben:

$$K_D = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{H_2O} \cdot C_{HX}} \quad \text{Annahme: } \frac{C_{H_3O^+}}{C_{H_2O}} \sim 10^{-2}$$

Überschlägig kann man für wachsenden Lochfraß in KCl-Lösungen wie folgt rechnen:

$$K_D^{HCl} = 10^7 \quad (\text{s. Tabelle III, Seite 41})$$

$$10^{-2} C_{Cl^-} = 10^7 C_{HCl}$$

$$C_{Cl^-} = 10^9 C_{HCl}$$

Sicherlich ist also im Loch die Konzentration der undissoziierten HCl vernachlässigbar klein gegen der der freien Cl^- - Ionen.

Eine ähnliche Rechnung ergibt für KNO_3 -Lösungen:

$$K_D^{HNO_3} = 22$$

$$C_{NO_3^-} = 2,2 \cdot 10^3 C_{HNO_3}$$

Es wird ein bedeutend größerer Anteil der NO_3^- - Ionen mit den H^+ - Ionen gebunden und für das Lochwachstum wird ein schnellerer NO_3^- - Nachschub aus dem Elektrolyten erforderlich. Das kann in gewissen Grenzen durch eine Erhöhung des Elektrodenpotentials erreicht werden. Tatsächlich findet man für Al in 1M- $NaNO_3$ ein U_{LF} von etwa + 1,7 Volt (30), und mit Ausnahme von HSO_4^- - Ionen rufen Anionen von Säuren mit K_D kleiner als 0,1 bis zu einem Potential von mindestens + 3 Volt keinen Lochfraß hervor.

Für SCN^- mit $U_{\text{LF}} = \text{ca } +1,2$ Volt in 1M-NaSCN ergibt sich:

$$K_{\text{D}}^{\text{HSCN}} = 0,142$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 14,2 C_{\text{HSCN}}$$

Man sieht, daß die Grenze zwischen den lochfraßerzeugenden und den inaktiven Anionen dort liegt, wo sich die Dissoziationskonstante der zugehörigen Säure etwa 1, bzw. das Verhältnis $\frac{C_{\text{X}^-}}{C_{\text{HX}}}$ dem Wert von 10^2 nähert.

Von GALVELE u.a. (67) sind Messungen in Elektrolytmischungen durchgeführt worden.

Sie zeigen in $\text{NaCl} + \text{NaClO}_4$ - Lösungen ($K_{\text{D}}^{\text{HClO}_4} = 10^7$) mit steigender NaCl-Konzentration einen ziemlich gleichmäßigen Übergang vom U_{LF} in ClO_4^- - zu dem in reinen Cl^- - Lösungen.

In $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ - Lösungen ($K_{\text{D}}^{\text{HNO}_3} = 22$) fanden sie eine starke Abhängigkeit des U_{LF} und der Morphologie von der Elektrolytzusammensetzung. Bis zu einem Verhältnis von $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3 = 1/9$ entsprach U_{LF} dem in reinen NaNO_3 - Lösungen, bei höheren Cl^- - Gehalten sank es aber rasch bis zu U_{LF} in reinen Chloridlösungen ab. Gleichzeitig änderte sich die Lochfraßmorphologie von runden Löchern in NO_3^- - Lösungen zu kristallographischen mit einer Tendenz zur Tunnelbildung, die typisch für Cl^- - Lösungen ist.

In $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ - Lösungen hat GALVELE dagegen keinen Einfluß der SO_4^{2-} Ionen auf U_{LF} beobachtet. Das steht im Widerspruch zu einem eigenen, an einer AlCu4-Legierung ausgeführten Versuch.

Die AlCu4-Legierung, 3h bei 180° IK - sensibilisiert, wurde in 1M-KCl + 0,4M- K_2SO_4 (gesättigt) bei -430 mV (IK-Bereich) 24h potentiostatisch polarisiert, ohne daß es zu einer geringsten Abweichung von $I = 0$ gekommen wäre. Dasselbe gilt für das Lochfraßpotential $U_{\text{LF}} = -400$ mV während 2 Versuchsstunden.

Erst bei -370 mV steigt der Strom während 32h auf 2 mA an. Auf der Elektrodenoberfläche und in ihrer Nähe fallen dabei weisse Korrosionsprodukte aus, die den überführungsbedingten Korrosionsvorgang hemmen. Nach einer schwachen Störung durch Konvektion wird die Fällung teilweise entfernt und der Strom steigt innerhalb einer Stunde von 2 auf 4 mA an.

Auch in reinen Chloridlösungen wurde manchmal die hemmende Wirkung von Korrosionsprodukten beobachtet, jedoch war sie ziemlich schwach. Nach einigen 20stündigen potentiostatischen Versuchen in ruhender Lösung ($0,1\text{M-KCl}$, im IK-Bereich) wurden um die Elektrode weisse Korrosionsprodukte beobachtet. Nach einer schwachen Elektrolytbewegung stieg die Stromdichte in einer Stunde z.B. von $0,56$ auf $0,66 \text{ mA.cm}^{-2}$,
bzw. von $0,40$ auf $0,50 \text{ mA.cm}^{-2}$ an.

Die hemmende Wirkung der Sulfationen, die sich in einer positiven Verschiebung beider Lochfraßpotentiale äußert, scheint damit bewiesen, darüber hinaus erscheinen U_{IK} und U_{LF} nicht mehr getrennt, bzw. wird der Unterschied zwischen ihnen viel kleiner.

Die im Vergleich zu 1M-KCl -Lösungen größere Gesamtkonzentration an Anionen ($1\text{N-Cl}^- + 0,8\text{N-SO}_4^{2-}$) ermöglicht sicher die Ausbildung einer dichteren schützenden Schicht aus den Produkten der AlCl_3 - Hydrolyse, wodurch der ablaufende Korrosionsprozess verlangsamt wird, der Einfluß auf die Lochfraßpotentiale kann damit jedoch nicht erklärt werden.

4.2. Schlußfolgerungen

In den wachsenden Löchern löst sich das Aluminium mit einer hohen örtlichen Stromdichte auf, und der Lochelektrolyt wird infolge der AlCl_3 - Hydrolyse stark angesäuert (pH ca 2). Je nachdem, ob der Lochelektrolyt mit AlCl_3 gesättigt wird, oder ob sich ein übersättigter Elektropolierfilm bei positiveren Potentialen bildet, bleibt ein kristallographisch geätztes oder poliertes Loch zurück, etwa wie beim elektrolytischen Polieren in der Metallographie. Für das Entstehen der Elektropolierschicht ist ein schneller Transport der aggressiven Cl^- - Ionen zur Elektrode, bedingt durch das Elektrodenpotential, notwendig.

Abgesehen vom Initiationsmechanismus kann Lochfraß dann entstehen, und Löcher können wachsen, wenn das Elektrodenpotential eine Mindestlieferung an Cl^- - Ionen für die Ausbildung einer an AlCl_3 praktisch gesättigten Schicht garantiert. Bei hohen Potentialen wird die Anreicherung mit Cl^- - Ionen in der Nähe der Elektrodenoberfläche so hoch, daß eine an AlCl_3 übersättigte Schicht entstehen kann. Der Angriff wird dabei immer gleichmäßiger und flacher und die Tendenz zur Tunnelbildung verschwindet. Das ist auf die immer schneller werdende Oxidschichtabtragung und Aktivierung eines größeren Teiles der Oberfläche zurückzuführen, bis schließlich bei einem sehr hohen Grenzstrom die gesamte Elektrodenoberfläche aktiv wird.

Es wurde festgestellt, daß auf vorkorrodiertem Reinaluminium die Lochfraßstellen auch unterhalb von U_{LF} weiter wachsen können.

Es wird vorgeschlagen diese Korrosionsreaktion auf die anodische Aluminiumpulverlösung im anwesenden sauren Lochelektrolyten in den geschützten Lochfraßstellen, z.B. Tunneln, zurückzuführen.

5. Versuchsergebnisse an der AlCu₄-Legierung

5.1. Wärmebehandlung der Legierung

Um elektrochemische Vergleichsmessungen durchführen zu können, wurde die Legierung AlCu₄ in verschiedenen Auslagerungszuständen hergestellt: Die abgeschreckten rekristallisierten Proben wurden anschließend verschieden lang (0h, 3h, 7h, 25h, 50h) bei 180°C im Warmluftofen, bzw. 5h 350° und 1h 430°C im Vakuum, ausgelagert.

5.2. Stationäre Strom-Spannungs-Kurven

Ausgehend von der Arbeit von GALVELE und DE MICHELI (15) wurde die Frage der zwei verschiedenen Durchbruchspotentiale für interkristalline und Lochfraßkorrosion an der Legierung in KCl-Lösungen untersucht, wobei neben den nur abgeschreckten Proben besonders die 3h 180° ausgelagerten Proben untersucht wurden.

Diese genannten Durchbruchspotentiale konnte man zwar durch Messung der Strom-Spannungs-Kurve (U-I-Kurve) bestimmen, jedoch ist die an einer einzigen Elektrode gemessene potentiokinetische, also instationäre Kurve schlecht reproduzierbar; die Plateaus, nach denen interkristalline Korrosion (IK), bzw. Lochfraß (LF) einsetzen, sind manchmal mehr, manchmal weniger deutlich.

Es wurde daher die I-U-Kurve so gemessen, daß für jeden Messpunkt eine neue Elektrode genommen und mindestens 20h korrodiert wurde, meist bis zum stationären Zustand. Auf diese Weise wurden gut reproduzierbare Werte erhalten. Nach jeder Messung wurde die Elektrode dann eingehend auf die Angriffsart anhand der Oberflächen- und Querschliffaufnahmen untersucht.

Die in 1M-KCl- und 0,1M-KCl-Lösungen gemessenen U-I-Kurven (Abb. 21) mit ihren gut definierten Stufen entsprechen in ihrem Verlauf denen von GALVELE (15), die in NaCl-Lösungen erhalten wurden.

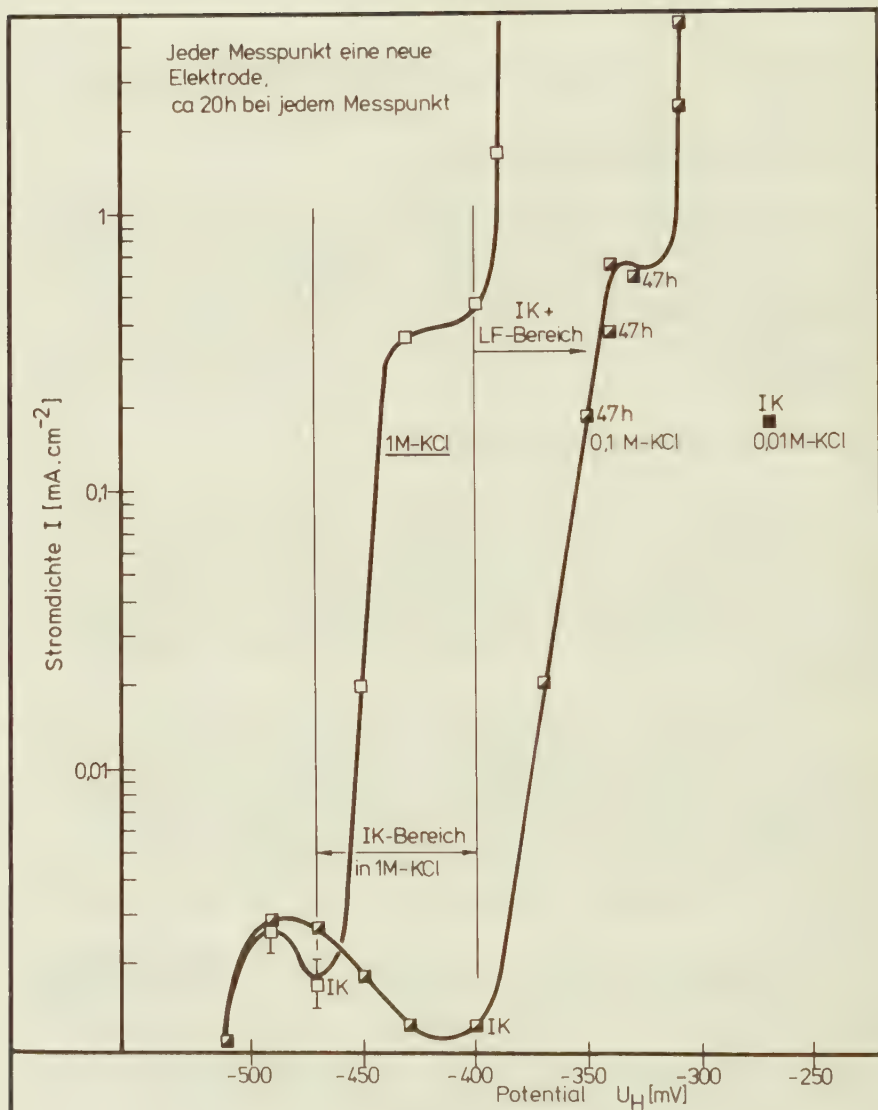


Abb.21. Stationäre potentiostatische I-U-Kurven von AlCu_4 , 3h 180° alt, in 1M-bzw. 0,1M-KCl, pH 8,5

Mikroskopische Untersuchungen bestätigen, daß am jeweiligen Plateauende das Durchbruchpotential für IK, bzw. LF liegt. Für das erste Plateau kann man anhand des Kurvenverlaufs vermuten, daß es im Bereich der Überlagerung der gleichmäßigen Al-Auflösung und des Wachstums der oxidischen, bzw. hydroxidischen Deckschicht liegt.

Beim oberen Plateau beobachtet man nach längerer Zeit (20h oder mehr) einen stationären Zustand, in dem so gut wie alle Korngrenzen angegriffen und aufgelöst werden. Man könnte dieses Plateau als Grenzstrom der interkristallinen Korrosion bezeichnen. Ein Beispiel für den Stromdichte-Zeit-Verlauf bei den potentiostatischen Versuchen in 1M-KCl gibt Abb. 22 wieder.

In Anlehnung an GALVELE wurde die Abhängigkeit der Durchbruchpotentiale U_{IK} für IK, bzw. U_{LF} für LF von der Cl^- -Konzentration untersucht.

Bei einer logarithmischen Auftragung (Abb. 23) ergeben sich für die 3h 180°C ausgelagerte Legierung 2 parallele, pH-unabhängige Geraden. Die U_{IK} - Werte liegen zwar nach den Erwartungen des Modells der Cu-verarmten Korngrenzenbereiche bei unedleren Potentialen gegenüber den U_{LF} - Werten; jedoch fallen sie abweichend von den Durchbruchpotentialwerten bei GALVELE nicht mit den U_{LF} - Werten für Reinaluminium zusammen.

Die lineare Abhängigkeit der Durchbruchpotentiale vom Logarithmus der Cl^- -Konzentration entspricht mindestens im Bereich 0,01 bis 1M-KCl folgenden Beziehungen:

Legierung, 3h 180°: $U_{IK} = -0,470 \text{ V} - 0,080 \text{ V} \cdot \log C_{Cl^-}$

$U_{LF} = -0,400 \text{ V} - 0,080 \text{ V} \cdot \log C_{Cl^-}$

Reinaluminium: $U_{LF, Al} = -0,510 \text{ V} - 0,067 \text{ V} \cdot \log C_{Cl^-}$

Nach dem erwähnten Modell sollte man bei einer abgeschreckten Legierungsprobe (550°/Wasser), die noch keine Cu-verarmte Korngrenzenbereiche besitzt, keine ausschließliche IK beobachten. Tatsächlich fehlt bei einer stationären I-U-Kurve die IK-Stufe, und U_{LF} hat den gleichen Wert wie die 3h-ausgelagerte Probe (Abb. 24).

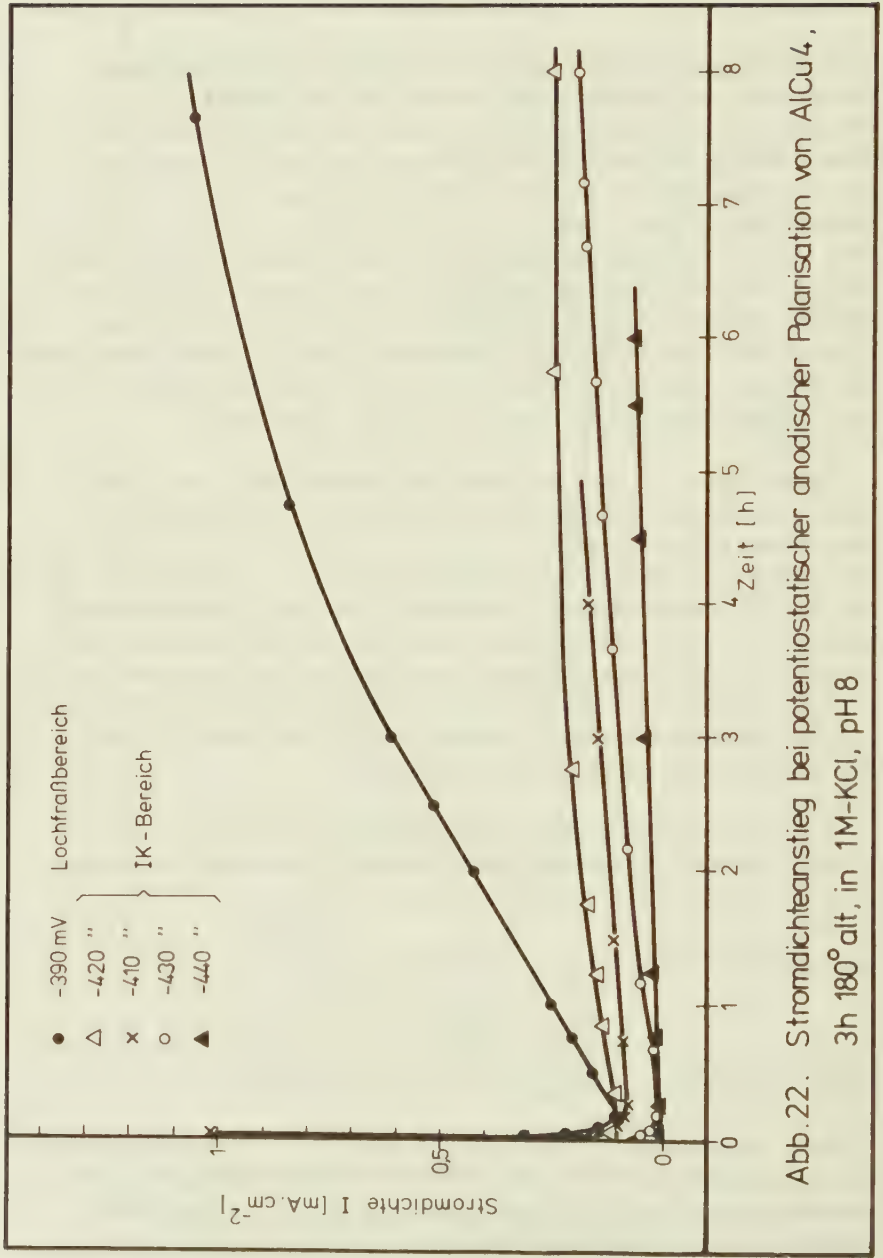


Abb. 22. Stromdichteanstieg bei potentiostatischer anodischer Polarisation von AlCu₄,
3 h 180° alt, in 1M-KCl, pH 8

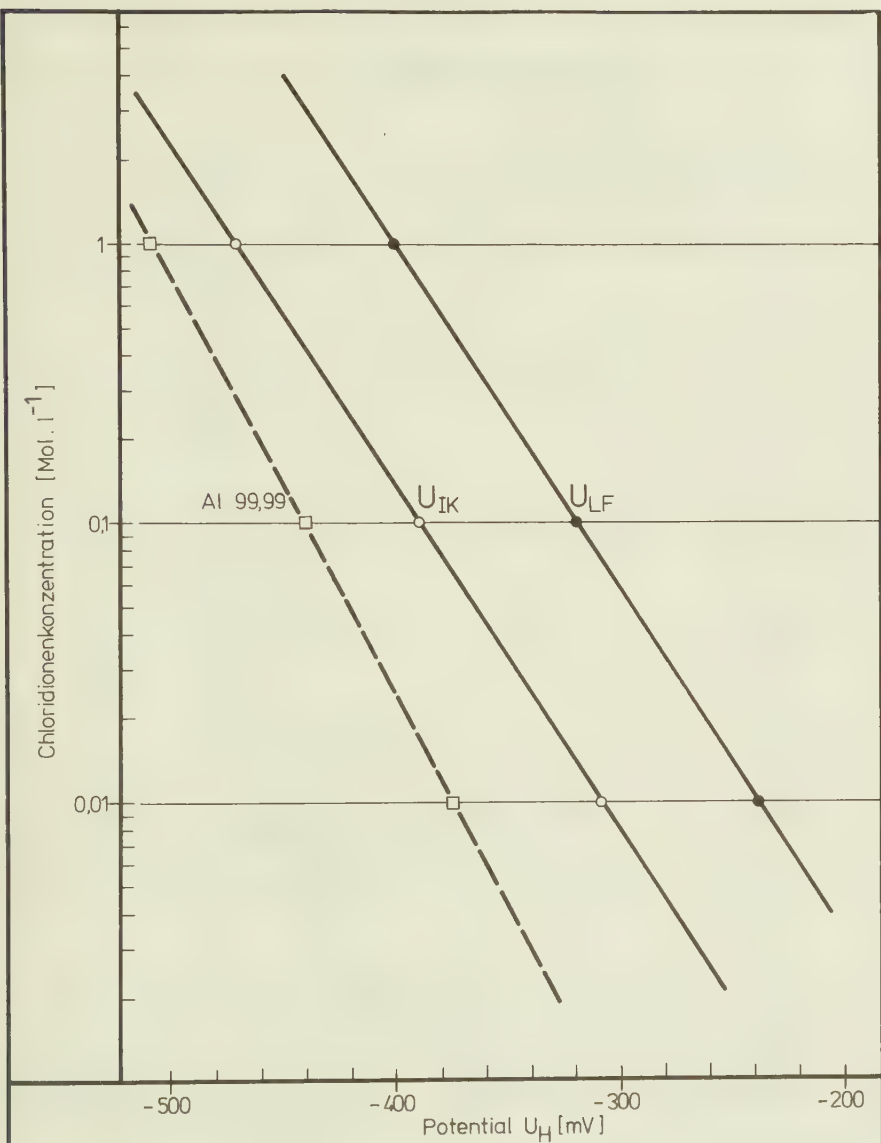


Abb.23. Konzentrationsabhängigkeit der Durchbruchspotentiale von AlCu₄, 3h 180°alt, in KCl, pH 2 - 10

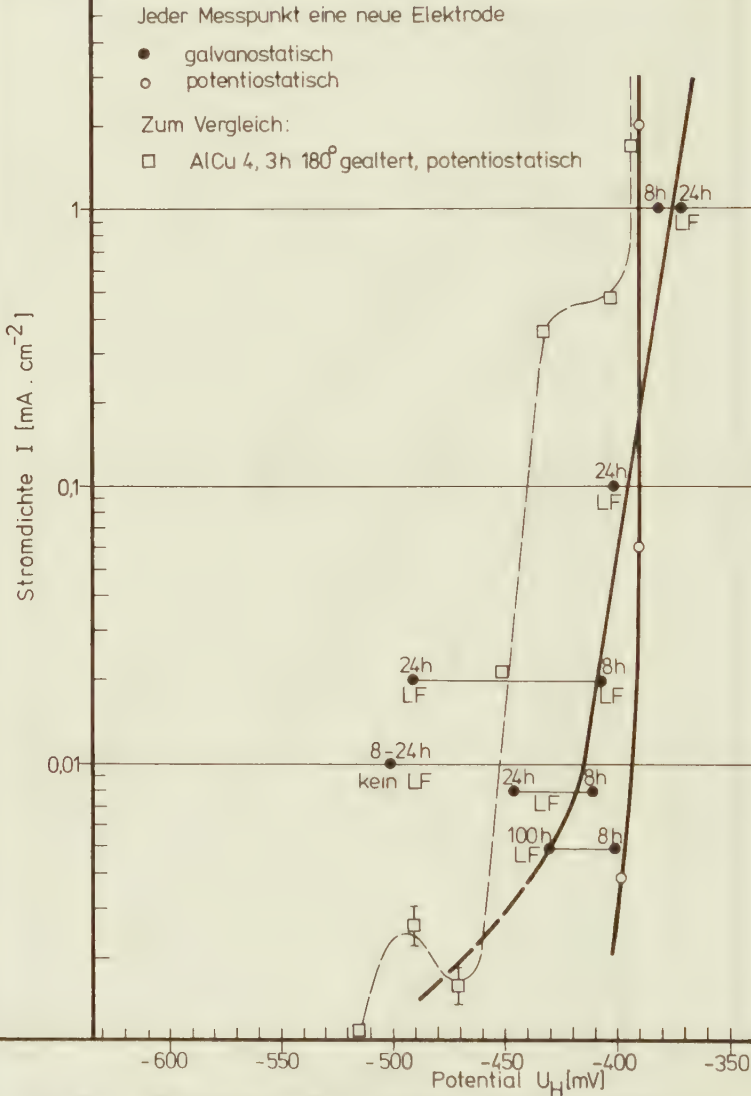


Abb. 24. Stationäre I-U-Kurven der abgeschreckten AlCu 4-Legierung in 1M-KCl, neutral

5.3. pH-Einfluß auf die stationären I-U-Kurven

Wie bei Al 99,99 zeigte sich auch bei den elektrochemischen Messungen und metallographischen Untersuchungen an der 3h 180°C gealterten Legierung, daß die beiden Durchbruchspotentiale, U_{IK} und U_{LF} , in 1M-KCl-Lösungen vom pH-Wert des vorgelegten Elektrolyten unabhängig sind (Abb. 25).

Einen Einfluß des pH-Wertes stellt man dagegen bei den stationären Strom-Spannungskurven fest, die sich im Bereich kleiner Stromdichten - also im Bereich der gleichmäßigen Auflösung - unterscheiden (Abb. 25), und bei denen sich die Hemmung des Stromanstiegs durch OH^- - Ionen im bewegten Elektrolyten bemerkbar macht (Abb. 26). Elektroden, die die ganze Versuchszeit (ca 20h) im mäßig bewegten Elektrolyten korrodiert worden waren, haben im IK - Bereich eine viel geringere Stromdichte erreicht, als die in ruhender Lösung.

Den hemmenden Einfluß der OH^- - Ionen kann man also nicht nur im Moment vor dem Durchbruch als Verzögerung des einsetzenden Lochfraßes beobachten (19), sondern auch während des ganzen 20stündigen Versuchs.

Da man bei -430 mV schon nach ca 1 bis 2h IK optisch beobachten kann, dürfte es sich kaum nur um Einfluß auf eine konkurrierende Cl^-/OH^- - Adsorption handeln. Vielmehr deutet dies wieder auf einen sich ausbildenden saueren Elektrolyten in den angegriffenen Stellen, dessen mögliche Existenz schon bei den Untersuchungen am vorkorrodierten Reinaluminium erwähnt wurde (Kap. 3.4.).

Der abweichende Kurvenverlauf bei einem pH-Wert 2 ist auf die später noch ausführlich zu behandelnde Frage zurückzuführen, daß an Cu-reichen Stellen, die sich nach Korrosionsangriff bilden, eine ausgeprägte Wasserstoffabscheidung sich der Aluminiumauflösung überlagert.

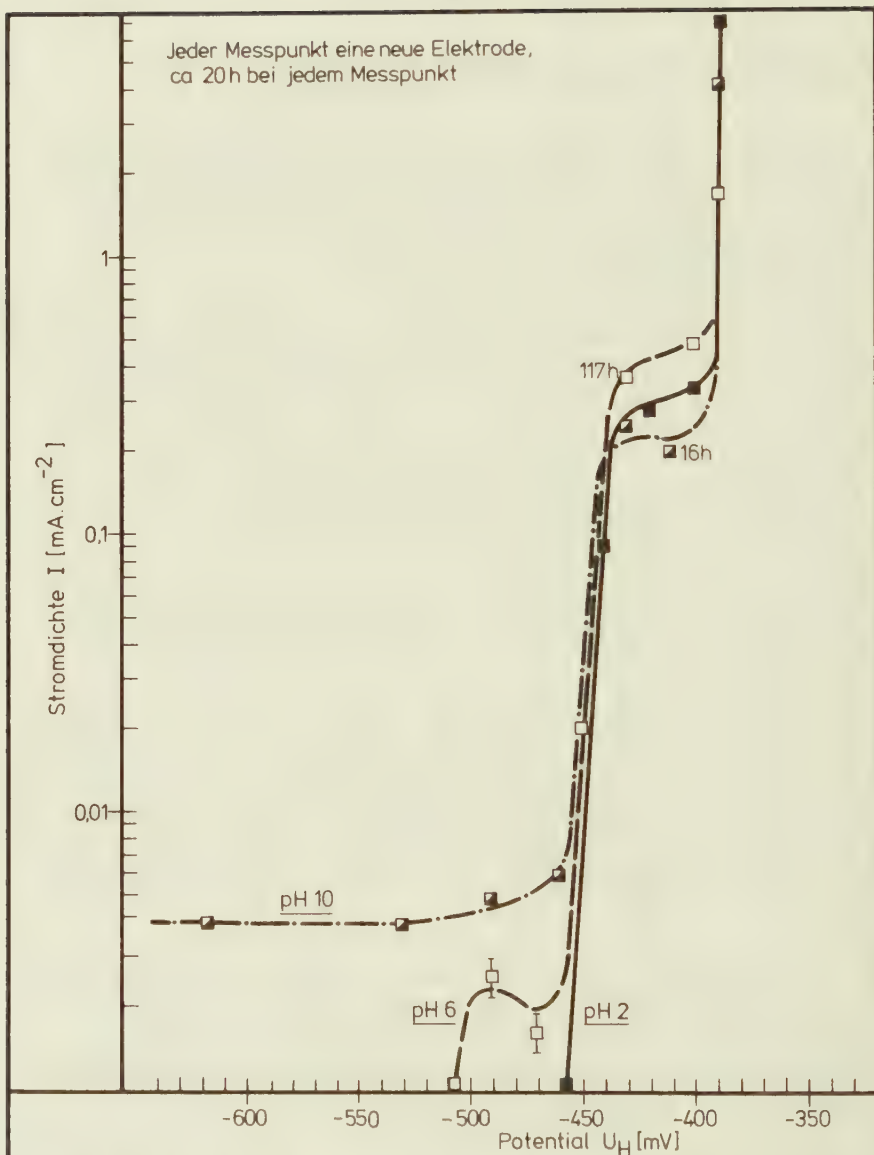


Abb. 25. Stationäre potentiostatische I-U-Kurven von AlCu₄, 3 h
180° alt, bei versch. pH in ruhender 1M-KCl-Lösung

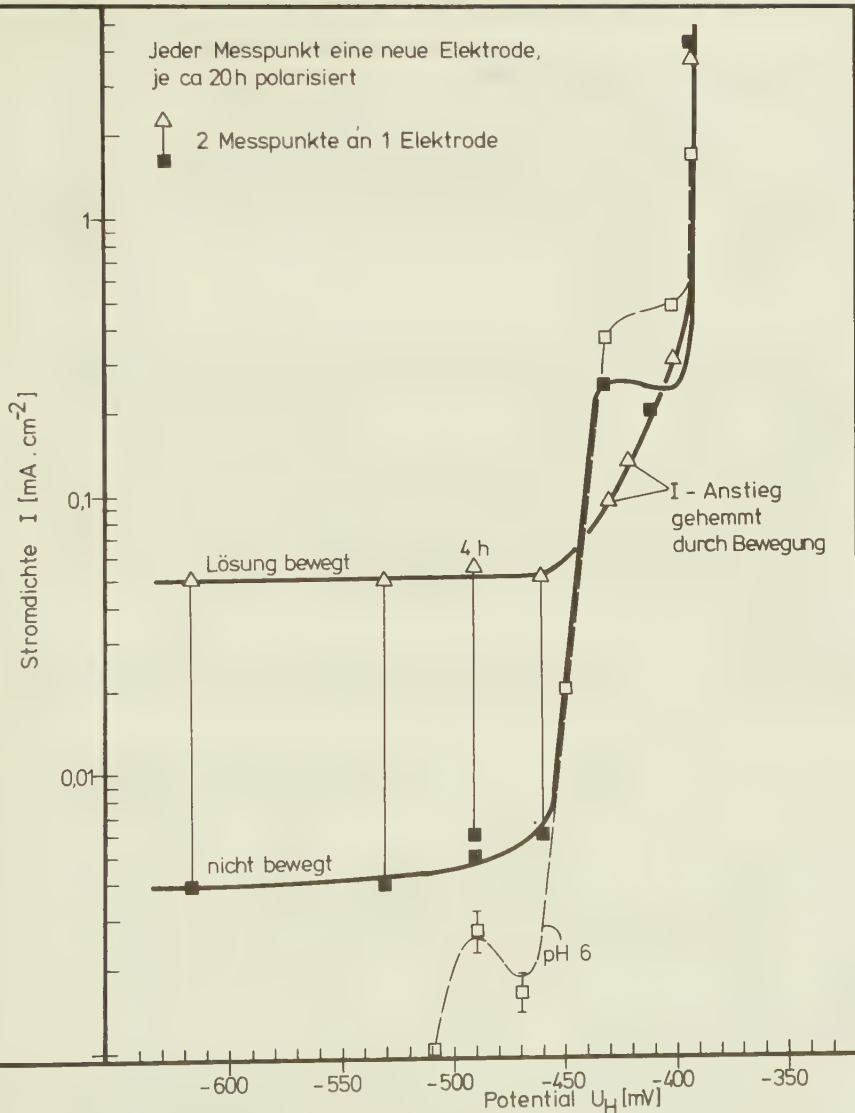


Abb.26. Stationäre potentiostatische I-U-Kurven von AlCu4, 3h 180° gealtert, in 1M-KCl, pH 10, in ruhender und bewegter Lösung

5.4. Einfluß der Vorkorrosion

Beim Aufnehmen von potentiostatischen Rückmessungen an der abgeschreckten und der ausgelagerten Legierung erhält man bis zur Nähe von U_R , das zwischen -610 und -650 mV liegt, relativ hohe Stromdichten (Abb. 27). Bei U_R erscheinen die Elektroden als unpolarisierbar.

Bei galvanostatischen Messungen der stationären I-U-Kurve erhält man zunächst schlecht reproduzierbare Werte (Abb. 28, Kurve A). Erst nach langer Meßdauer stellt sich ein stationärer Potentialwert ein (Kurve B).

Auffallend ist die Verschiebung der Kurve B, bei der eine weit-aus längere Korrosion stattfand, zu negativeren Potentialwerten. Diese Verschiebung findet sowohl bei galvanostatischen, als auch bei potentiostatischen Rückmessungen an vorkorrodierten AlCu4-Proben eine gemeinsame Grenze beim Potential -630 ± 20 mV.

Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Elektrodenpotentials bei galvanostatischen Messungen ist in Abb. 29 gezeichnet.

5.5. Deutung der Messungen an vorkorrodierten AlCu4-Elektroden

Zur genaueren Untersuchung, ob nach der Vorkorrosion eine bestimmte Korrosionsform vom Potential abhängt oder nur von der Ansäuerung des Lochelektrolyten, wurden folgende galvanostatische Versuche durchgeführt:

Zwei Proben von AlCu4, 3h 180°C , (6a, 6b) wurden in 1M-KCl-Lösung 3h mit 10 mA.cm^{-2} vorkorrodiert.

Dabei stellte sich ein Potential von $U = -395$ mV ein, das im Lochfraßbereich liegt. Eine dieser Proben (6a) wurde sofort im gleichen Elektrolyten 67h mit $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ weiter galvanostatisch polarisiert. Die Stromdichte von $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ entspricht dem Potential von -450 mV im IK-Bereich der potentiostatischen I-U-Kurve (Abb. 21); hier stellt sich aber die Elektrode auf ein Potential von -530 mV ein.

Würden sich nun bei $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ nur die Korngrenzen auflösen,

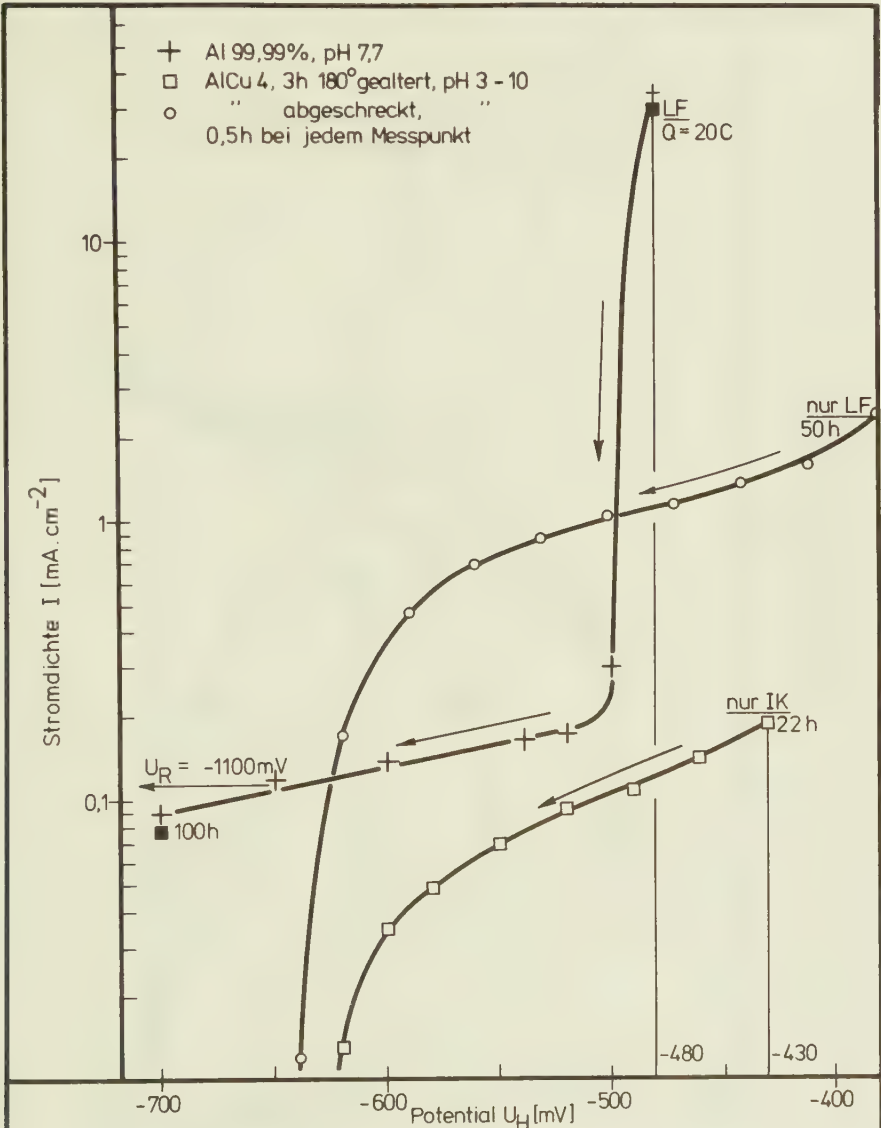


Abb.27. In kathodischer Richtung potentiostatisch gemessene stationäre I-U-Kurven vorkorrodierter Al 99,99%, bzw. AlCu₄ -Elektroden in 1M-KCl

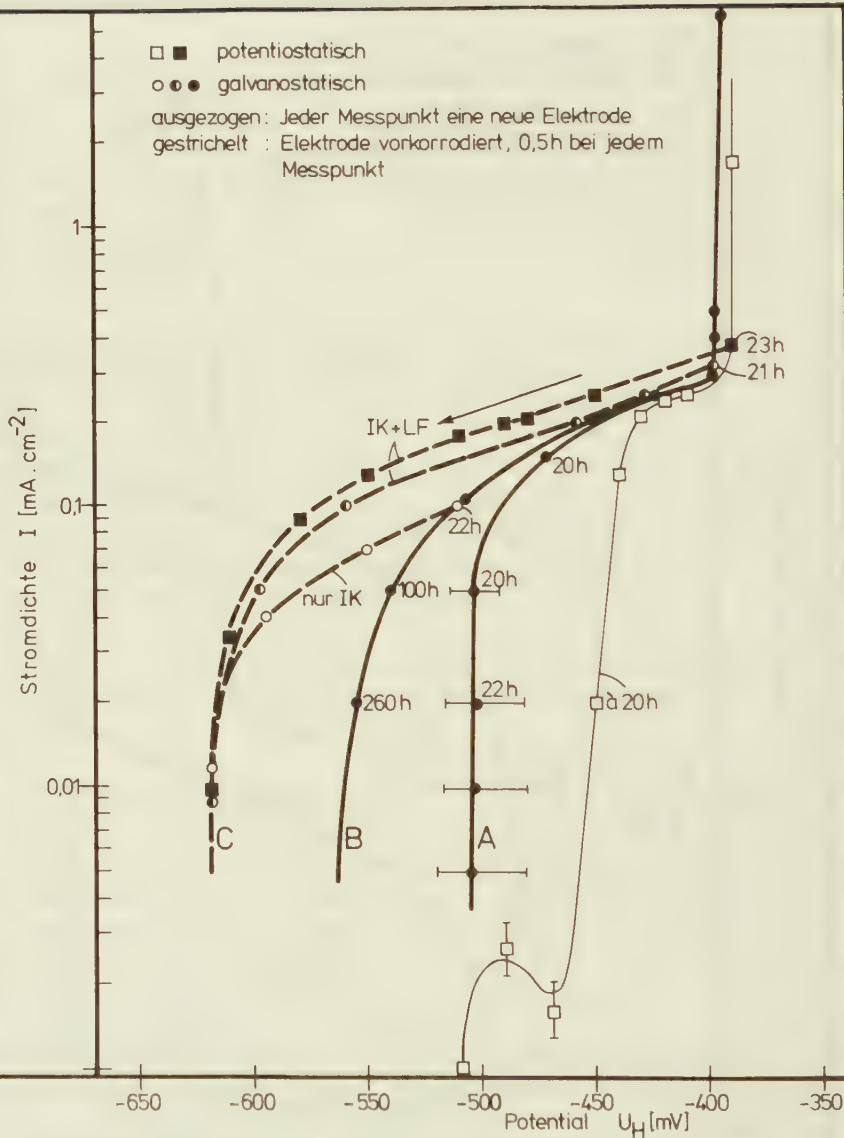


Abb.28. Stationäre I-U-Kurven von $\text{AlCu}_{4,3\text{h}}$ 180° alt, in 1M-KCl, neutral

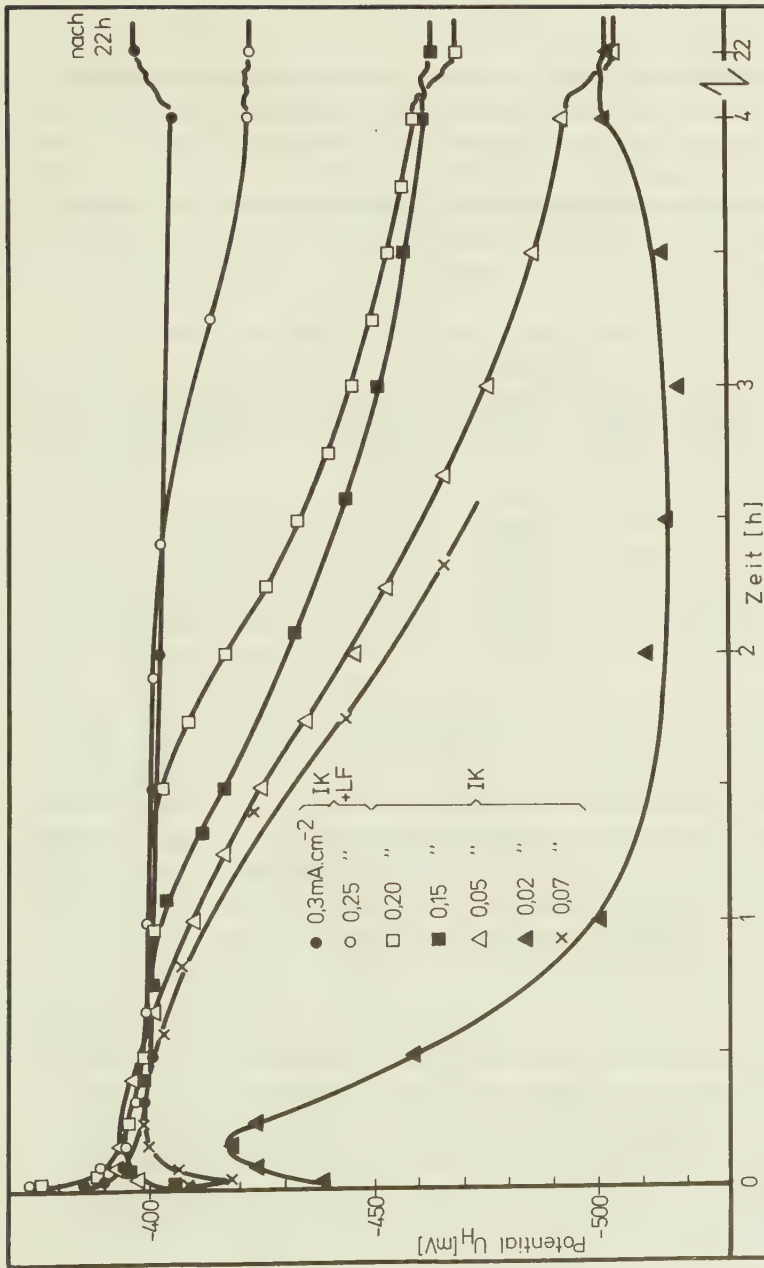


Abb. 29. Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei galvanostatischer anodischer Polarisation von AlCu₄, 3h 180°alt, in 1M-KCl, pH 8

so müßte Probe 6a wegen der zusätzlich durchgegangenen Ladung von 12,1 C eine größere IK-Eindringtiefe zeigen als Probe 6b. Gemessen wurde jedoch die gleiche IK-Eindringtiefe von ca 0,6mm bei Probe 6a und 6b.

Polarisiert man dagegen eine Probe 22h mit $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$ (20 C), so erhält man eine IK-Eindringtiefe von ca 1 mm (s. Tabelle IV).

T a b e l l e I V

Probe Nr	I (mA/cm ²)	Pol.Zeit (h)	U (mV)	Durchgeg. Ladung(C)	ca IK-Eindringtiefe (mm)
6a	10	3	-395	108	
	+0,05	+ 67	-530	+12,1	0,6
6b	10	3	-395	108	0,6
6	0,25	22	-430	20	1

Der Vergleich der Proben 6a und 6b zeigt, daß eine Probe nach hinreichender Ansäuerung in den Korrosionsstellen auch im IK-Bereich der potentiostatischen I-U-Kurve und darunter weiter lochfraßartig korrodiert. Dementsprechend waren bei der Probe 6a die Lochfraßstellen größer und die selektive Aluminiumauflösung war weiter fortgeschritten: Beim Polieren brachen ständig neue kleine Teilchen aus und machten das Erreichen einer kratzerfreien Oberfläche unmöglich.

Die Abwanderung des Elektrodenpotentials unter den Lochfraß- und IK-Bereich bei galvanostatischen Versuchen wäre auf die zunehmende Ansäuerung durch die AlCl_3 -Hydrolyse in den Lochfraßstellen zurückzuführen. Wie aus Abb. 28 ersichtlich, verschiebt sich die stationäre galvanostatische Kurve umso mehr zu negativen Potentialen, je länger die Elektrode polarisiert worden ist, d.h. je größere Ladungsmengen durchgeflossen sind.

Im Einklang mit der angenommenen Ansäuerung des Lochelektrolyten stehen noch folgende Befunde:

1. Bei einer potentiostatischen Rückwärtsmessung an einer vorkorrodierten, abgeschreckten Legierung ist bei einem Potentialsprung zunächst ein Stromumschlag in negativer Richtung zu beobachten (Abb. 30). Anschließend stellt sich ein stationärer Wert ein, der etwas niedriger ist als der vorherige. Bei der Rückwärtsmessung muß sich also die Zusammensetzung des Spalten-, bzw. Lochelektrolyten dem negativeren Potential anpassen, und ein Teil der H^+ - Ionen scheidet sich als H_2 ab. Danach dominiert die Al-Auflösung, solange die Ansäuerung noch hinreichend ist, um die Instabilität des Al_2O_3 aufrechtzuerhalten.

2. Erreicht man bei der potentiostatischen Rückmessung das Gebiet ab etwa -600 mV, so kommt es zu einer H_2 - Entwicklung in den Lochfraßstellen. Dadurch steigt hier der pH-Wert, und man muß das Potential bis zu U_{IK} , bzw. U_{LF} erhöhen, um die Reaktion wieder in Gang zu bringen.

Einen entsprechenden Versuch zeigt Abb. 31.

Auf die Natur des sog. Passivierungspotentials U_p des Lochfraßes, das mit diesem Vorgang zusammenzuhängen scheint, wird im Kap. 5.6. eingegangen.

3. Zur Deutung der beobachteten H_2 - Abscheidung werden zwei Versuche an AlCu4 (3h 180°) und Al bei konstantem Potential (-570 mV) und variiertem pH-Wert durchgeführt (Abb. 32).

Am AlCu4 kommt es in Lösungen ab einem pH-Wert von 3 und niedriger zur kathodischen H_2 - Entwicklung, während an reinem Al bis zu einem pH-Wert von 1,5 keine merkliche kathodische Reaktion auftritt.

Berücksichtigt man noch das Ergebnis der pH-abhängigen H_2 - Reduktion an reinem Cu (Abb. 33), kann man schließen, daß die erwähnte kathodische H_2 - Abscheidung bei der AlCu4-Legierung im sauren Medium an Cu-reichen Gebieten abläuft, die sich bei der selektiven Aluminiumauflösung in den Korrosionsstellen bilden.

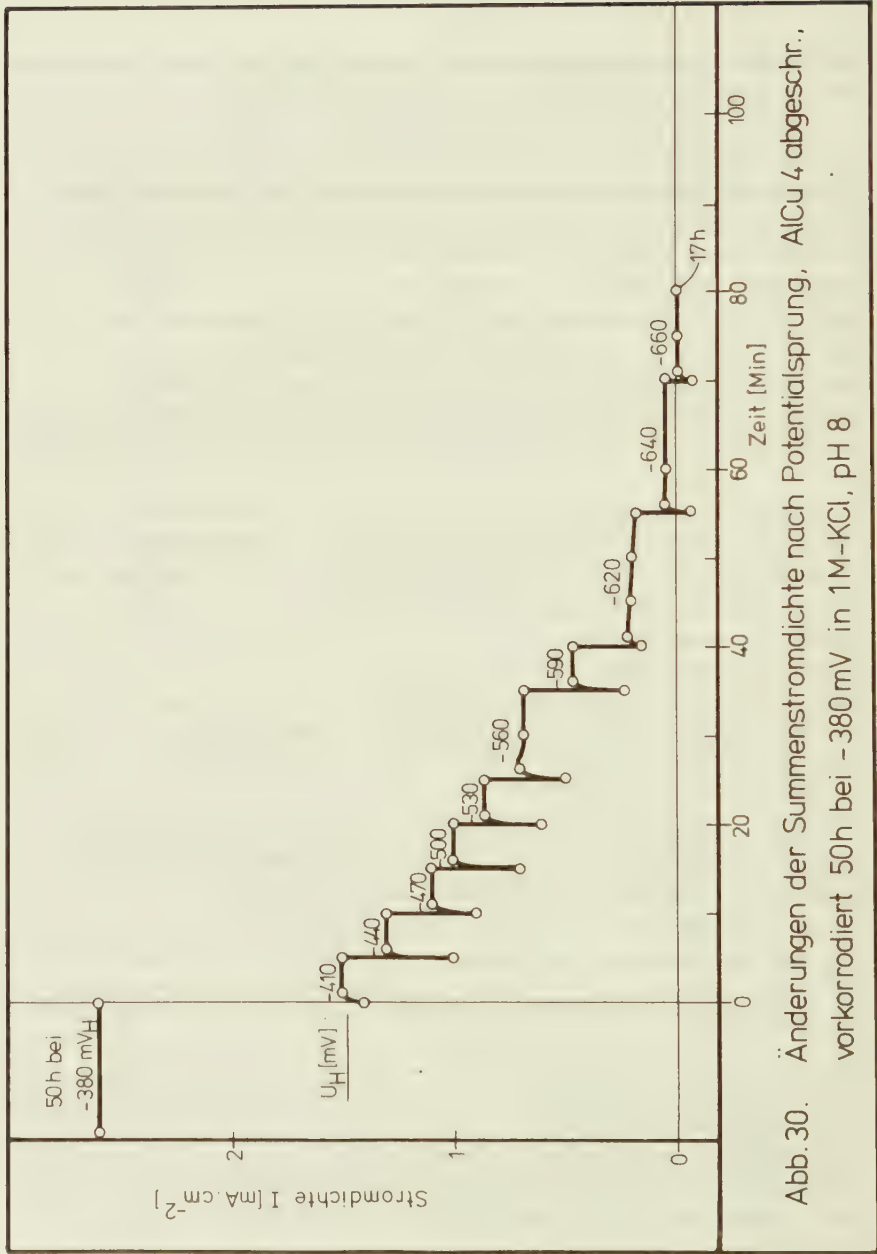


Abb. 30. Änderungen der Summenstromdichte nach Potentialsprung, AlCu 4 abgeschr., vorkorrodirt 50 h bei -380 mV in 1M-KCl, pH 8

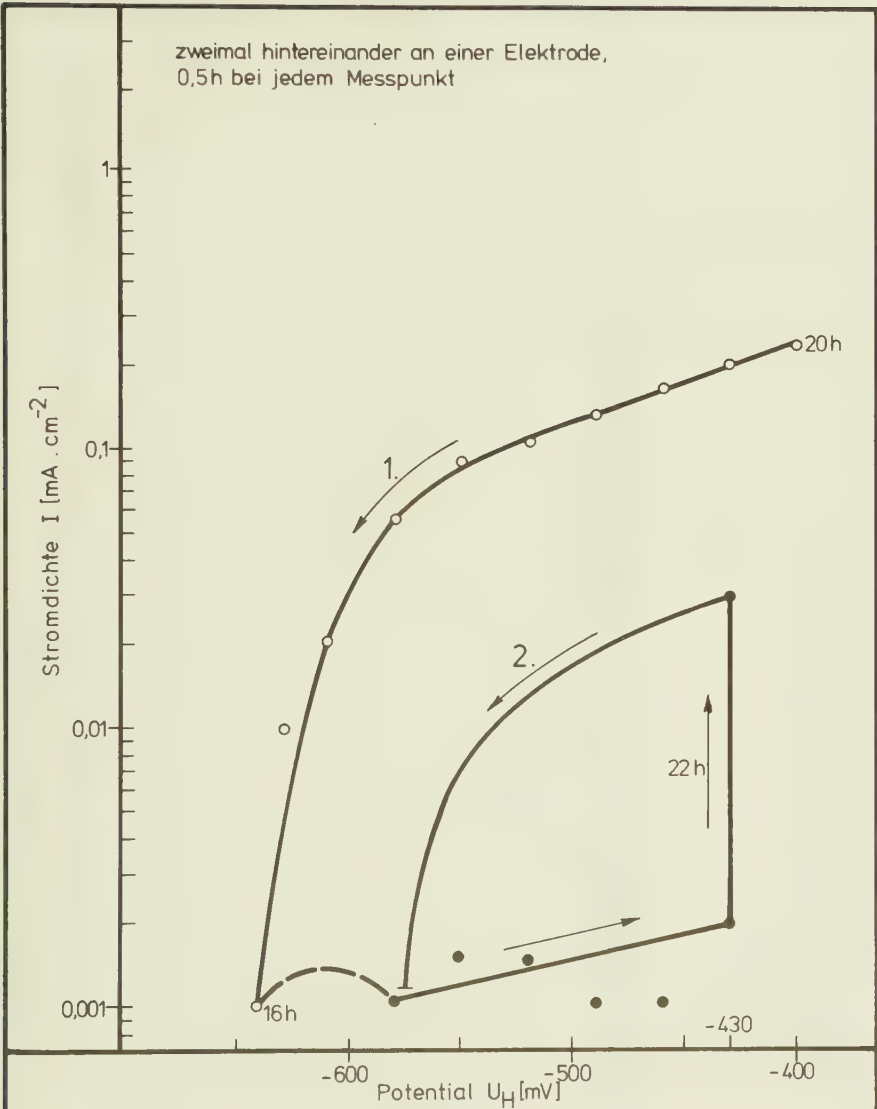


Abb.31. Rückwärts gemessene I-U-Kurve von AlCu_4 , 3h 180° alt, vorkorrodert 20h bei -400mV in 1M-KCl , pH 4

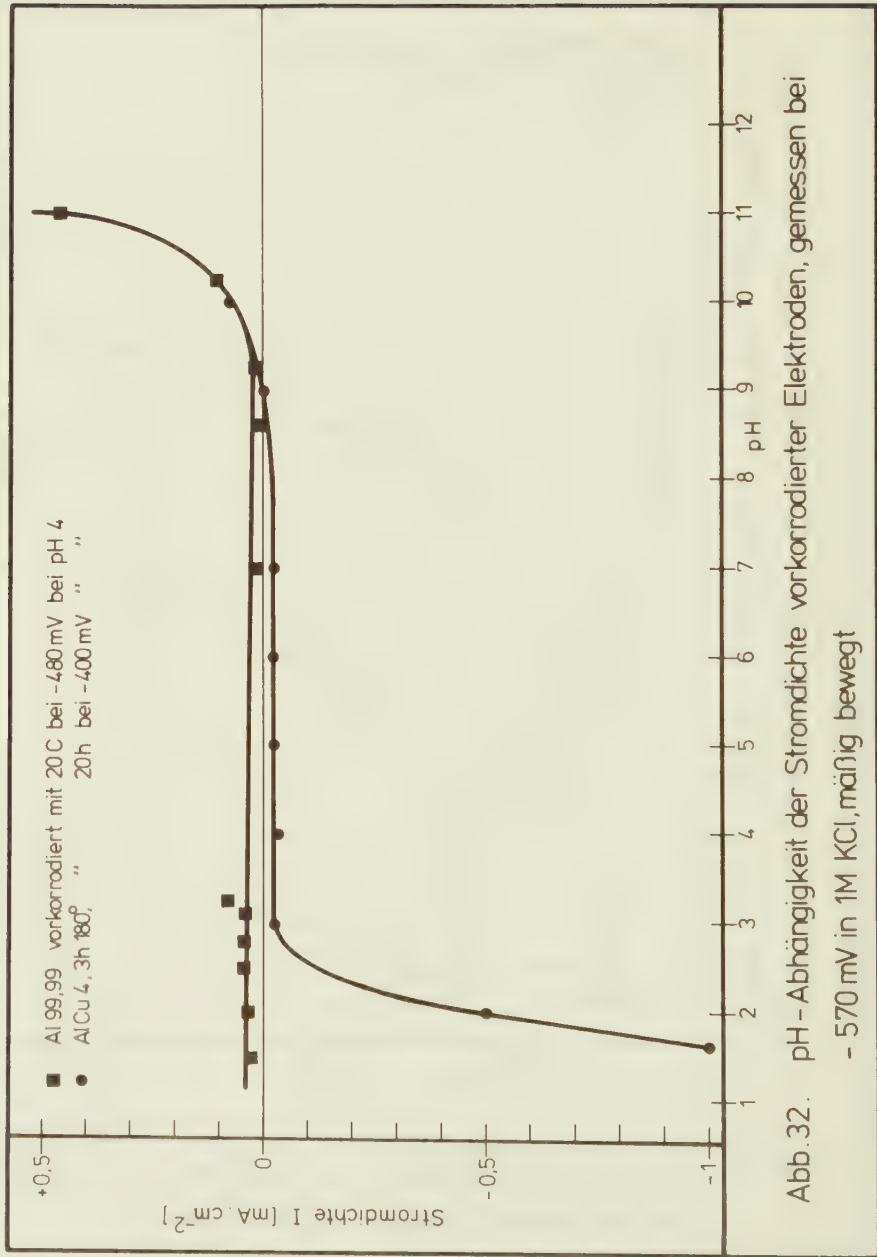


Abb. 32. pH - Abhängigkeit der Stromdichte vorkorrodierter Elektroden, gemessen bei - 570 mV in 1M KCl, mäßig bewegt

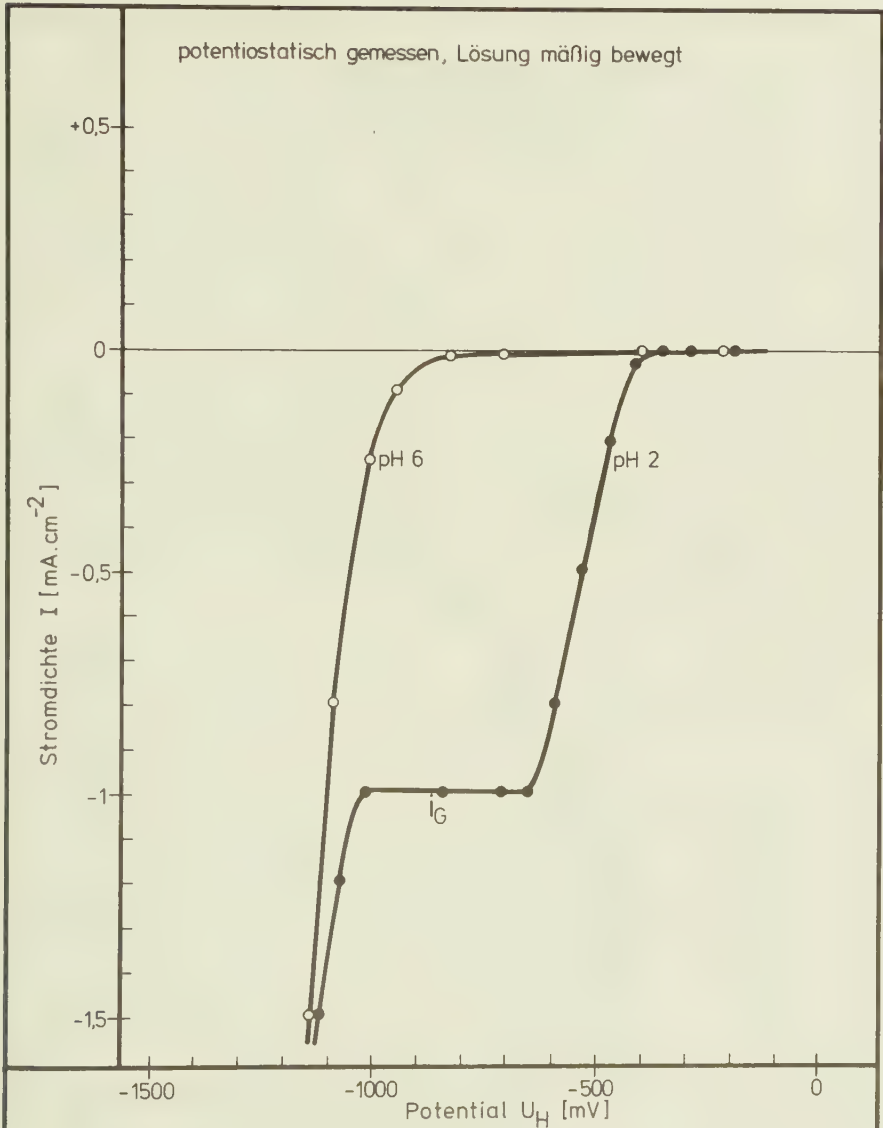


Abb. 33. Kathodische Stromdichte-Potential-Kurve für reines Kupfer in 1M-KCl, pH 6, bzw. pH 2

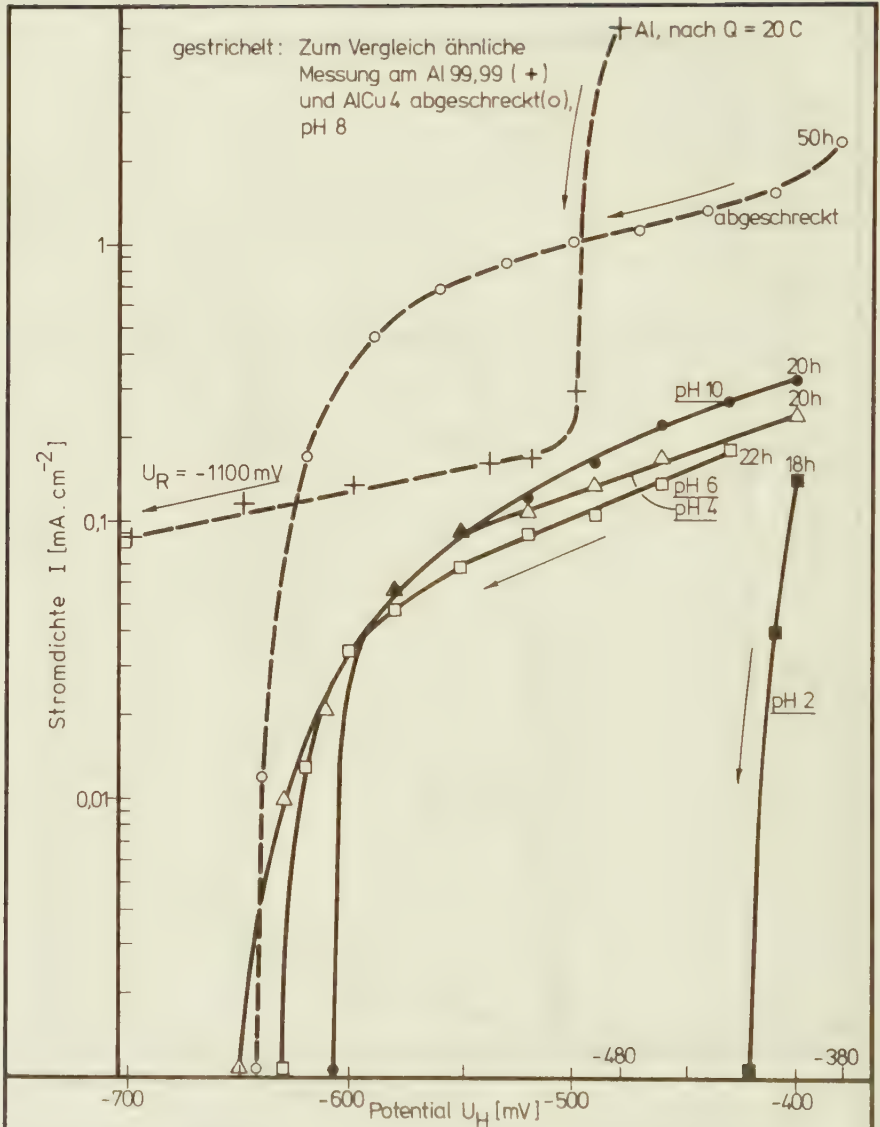


Abb. 34. Potentiostatische Rückmessungen von I-U-Kurven vorkorr. AlCu 4, 3h 180° alt, in 1M-KCl versch. pH

Abb. 33 zeigt ferner, daß diese Wasserstoffabscheidung diffusionsgesteuert ist. Dieser Strom setzt am Kupfer bei -400 mV ein. Somit kann durch die Bildung Cu-reicher Stellen bei der Korrosion auch das starke Abfallen der I-U-Kurve bei einem pH-Wert 2 in Abb. 34 erklärt werden.

Ebenfalls läßt sich das starke Abfallen der übrigen I-U-Kurven der Legierung in Abb. 34 durch eine, ab -600 mV überwiegende, kathodische Teilstromdichte der H_2 - Abscheidung an den Cu-reichen Lochfraßstellen erklären.

Im pH-Bereich 4 - 10 ist der H^+ - Diffusionsgrenzstrom, der durch die Elektrodenoberfläche fließt, vernachlässigbar klein, und das elektrochemische Verhalten wird in den geschützten Lochfraßstellen bestimmt. Die zurückgemessene Kurve entsteht durch Überlagerung der anodischen Al-Auflösung und der kathodischen Wasserstoffabscheidung an den Cu-reichen Stellen. Bei einer Potentialverschiebung in negativer Richtung wird der Summenstrom immer mehr und im Bereich des H^+ - Diffusionsgrenzstroms (ab ca -630 mV) ganz von der H_2 - Abscheidung an den Cu-reichen Gebieten bestimmt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dürfte im Mechanismus der anodischen Teilreaktion liegen, denn diese kann von der kathodischen bei schneller Messung mit einem Schrittmotor überholt werden (Abb. 35).

Die Form und Lage der instationär gemessenen Kurve ändert sich je nach der Geschwindigkeit der Potentialänderung und nähert sich mit sinkender Schrittmotorgeschwindigkeit der annähernd stationären Kurve bei einem Vorschub von 3 mV/min (Abb. 35, Kurve 2). An der Kurve 2 stimmt das Potential des kathodischen Grenzstromanfangs mit dem an reinem Cu gemessenen (ca -630 mV, s. Abb. 33) überein.

In der Nähe dieses Potentials muß der Lochfraß, bzw. IK, aufhören zu wachsen, da sich jetzt die durch die $AlCl_3$ - Hydrolyse entstehenden H^+ - Ionen schnell am Kupfer abscheiden, der pH-Wert steigt, und die Korrosion zum Stillstand kommt.

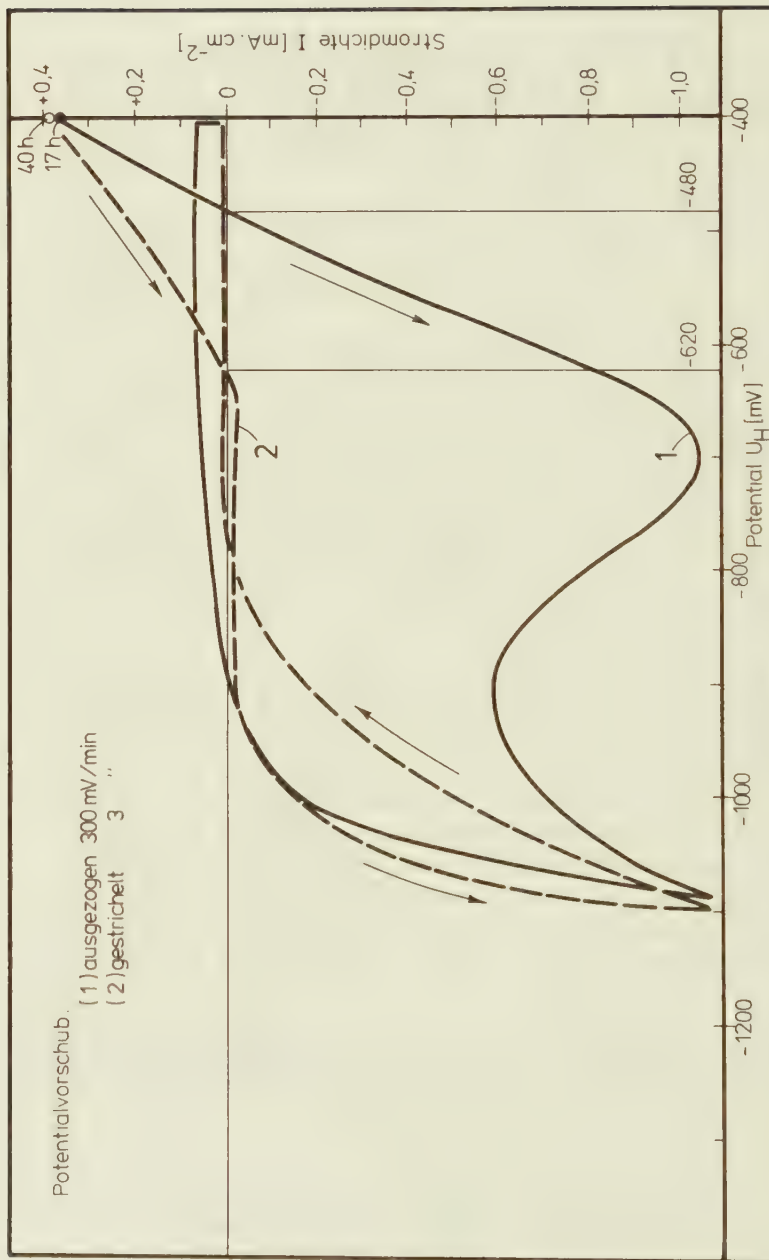


Abb. 35. Instationäre (1) und quasistationäre (2) I-U-Kurven vorkorrodiertes AlCu₄,
3 h 180° alt, in 1M-KCl, neutral

Nach den Versuchen an IK-anfälliger Legierung sieht man aus den IK-Spalten der noch nassen Elektrode unter dem Mikroskop, bzw. auch mit bloßem Auge, die Wasserstoffblasen entweichen.

Auf einigen Stellen wurde unter dem Mikroskop beobachtet, wie sich die Reaktion auf einem schmalen Streifen lebhaft ausbreitet hat, anscheinend unter einer Oberflächenschicht, die manchmal aufgebrochen wurde, manchmal nicht, wenn die Reaktion etwas weiter wieder auftauchte. Die Länge der zurückgebliebenen Spur war der Größenordnung $10 - 100 \mu$ und annähernd eine Gerade. Es könnte angenommen werden, daß es sich um die Kurzschlußzellenreaktion im saueren Lokalelektrolyten in den an Kupfer verarmten Korngrenzzenonen handelt.

5.6. Das Passivierungspotential U_p

Ein Vergleich der in kathodischer Richtung gemessenen I-U-Kurven vorkorrodiierter Al-, bzw. AlCu4-Elektroden (Abb.27) gibt Anlaß zur Diskussion der Bedeutung des sogenannten Aktivierungs-, bzw. Passivierungspotentials des Lochfraßes. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich eine potentiodynamische Messung für die Bestimmung von U_{LF} nicht eignet (95). Meistens wird bei einer Rückwärtsmessung eine Hysterese-Kurve erhalten, die bei einem negativeren Potential als U_{LF} abfällt. Erwähnenswert erscheinen ähnliche veröffentlichte Messungen dieser Art, die an anderen Metallen durchgeführt wurden, zum Vergleich mit den Ergebnissen am Aluminium. Dabei werden oft zwei kritische Potentiale des Lochfraßes erwähnt:

U_c - das kritische Potential für das Einsetzen von LF,

U_p - das sog. Passivierungspotential oder Schutzpotential, bei dem die vorhandenen Löcher aufhören zu wachsen.

Rostfreie Stähle:

B.E. WILDE und F. WILLIAMS (89) haben mechanistische Aspekte des Zusammenbruchs der Passivität rostfreier Stähle sowie das Weiterwachsen von Löchern diskutiert.

Die Hysterese der I-U-Kurve wurde potentiodynamisch - 600mV/h - gemessen. Die Kurve war wahrscheinlich zu instationär, um die genaue Lage bestimmen zu können. Der absolute Wert von U_p variierte mit dem Ausmaß der Fortpflanzung des Lochfraßes. Er war direkt proportional dem Logarithmus der äquivalenten Ladungsmenge der Metallauflösung, die beim Durchgang von U_c zu U_p erfolgte.

Hier zeigt sich ein analoges Verhalten der vorkorrodierten AlCu4-Elektroden.

Beim Reinaluminium dagegen bleibt das Lochfraßpotential $U_c = U_p$ unabhängig von der durchgegangenen Ladung zwischen -510 und -520 mV liegen (Abb. 19).

Der Unterschied zwischen dieser I-U-Kurve und der Hysterese-Kurve der AlCu4-Legierung oder beispielsweise des Eisens (84) mit einem negativeren "Passivierungspotential" wird im Kap. 6.3. und 6.4. diskutiert. *)

*) Die oben erwähnten Autoren haben auch in künstlichen Lochfraßstellen den pH-Wert durch direkte Messung mit einer Mikroglaselektrode bestimmt. Der pH-Wert sinkt von 6,3 auf 0, wobei die niedrigen Werte mit den langen Zeiten (und negativeren Potentialen) für Auflösung gleicher Menge Metalls verbunden sind.

Bei +500 mV änderte sich der pH-Wert nur um 2,7, während bei -200 mV um 6,3 Einheiten. Dies führt die Autoren zu der Vermutung, daß das beschleunigte Wachstum nicht allein von H^+ -Ionen-Ausbildung verursacht sein kann, sondern möglicherweise von Anhäufung von Cl^- -Ionen durch Überführung im elektrischen Feld.

Hier erkennt man gewisse Ähnlichkeiten mit dem Verhalten von Reinaluminium, dessen Ergebnisse im Kap. 3.3. und 4.2. gebracht wurden.

Nickel:

M. KESTEN (92) hat bei Nickel ein neues Modell des Lochwachstums aus potentiostatischen I-t-Kurven und aus der Lochfraßmorphologie in $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, bzw. ClO_4^- - Lösungen entwickelt. Er hat bei positiveren Potentialen einen Übergang von kristallographischer zu polierter Morphologie (die Innenfläche sehr glatt und flach) gefunden.

Im Gegensatz zum Aluminium ist U_{LF} vom pH-Wert abhängig und erreicht seinen positivsten Wert bei einem pH-Wert von 6,5. Auch hier sind Vergleiche mit dem Verhalten von Reinaluminium interessant. Die schon erwähnte pH-Unabhängigkeit von U_{LF} an Al läßt sich vielleicht auf das amorphe und zu weiche Al-Hydroxid zurückführen, das den Kontakt zwischen dem Loch- und Außenelektrolyten wahrscheinlich nicht verhindert, wie es bei Ni der Fall ist. Etwaige geschützte Stellen des Lochelektrolyten kann man nur in den engen Tunneln und Ecken vermuten.

Aluminium:

Übereinstimmend mit der Abb. 19 haben auch A. BROLI und H. HOLTAN (98) am Reinaluminium gezeigt, daß U_c eine Funktion des Potentialvorschubs ist und im stationären Zustand praktisch U_p gleicht. *)

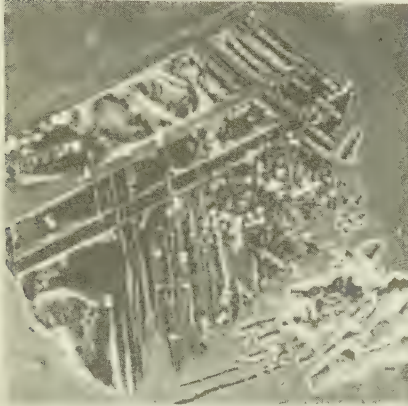
*) Ebenfalls bei einer stationären Messung an einem Chrom-Nickel-Stahl kamen V. HOSPODARUK und J.V. PETROCELLI (99) zu einem gleichen Ergebnis.

5.7. Korrosionsmorphologie von AlCu₄

Zur Untersuchung der Korrosionsmorphologie wurden neben optischen Aufnahmen von Querschliffen auch Oberflächenaufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Besonders interessant erschien der Lochfraßangriff an der abgeschreckten AlCu₄-Legierung.

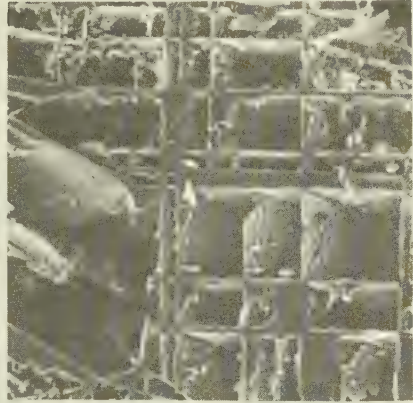
Die REM-Aufnahmen in Abb. 36 zeigen einen schichtartigen Korrosionsangriff an galvanostatisch korrodierten Proben. Eine vermutlich kupferreiche, plattenförmige Phase widersteht dem Angriff. Diese Phase ist wahrscheinlich durch Kaltaushärtung entstanden. Es ist jedoch noch offen, ob sie auf kristallographisch bevorzugten Ebenen oder entlang Gleitbändern gewachsen ist, die nach (62) durch Abschreckspannungen und womöglicher Volumenänderungen während der Ausscheidung entstanden sind. Beobachtet wurden diese Streifen zuerst von FINK und SMITH (61). In Übereinstimmung mit diesen Autoren werden die Streifen nach Abschrecken in kochendem Wasser an den angegriffenen Elektroden nicht mehr sichtbar.

mit $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ polarisiert

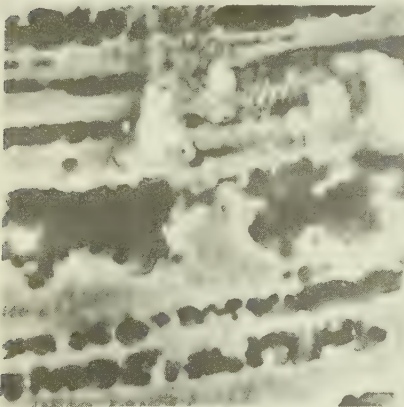


250x

mit 1 mA.cm^{-2} polarisiert



320x



2500x



1000x

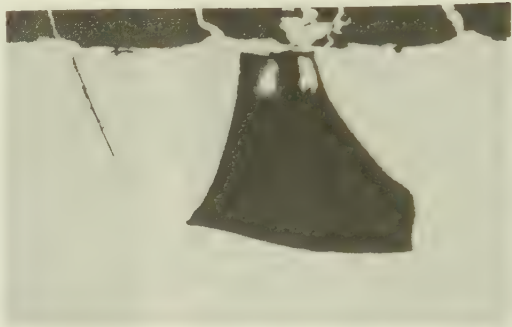
Abb. 36: Angriffsmorphologie von AlCu4 abgeschreckt,
24h in 1M-KCl galvanostatisch polarisiert

Ein Beispiel von IK und LF an der 3h 180°C gealterten Legierung kann man in Abb. 37 sehen.

a) IK

4h bei -400 mV

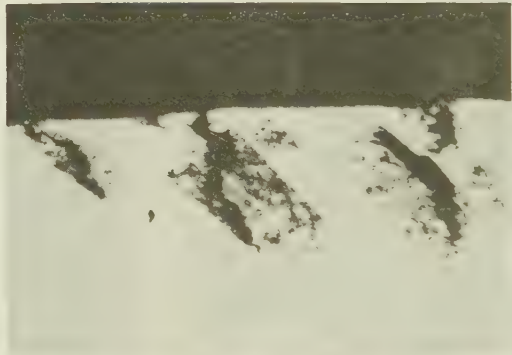
200x



b) LF

0,5h bei -380 mV

200x



c) IK + LF

0,5h bei -380 mV

460x

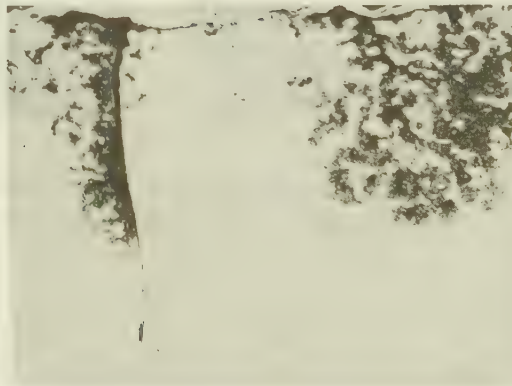
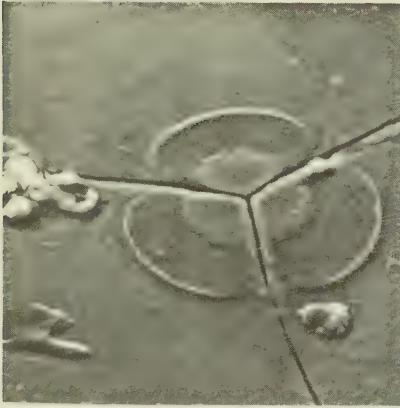


Abb. 37: IK (a) und LF (b und c) am Querschliff von AlCu₄,
3h 180°C, 1M-KCl

Ferner zeigt Abb. 38 bei der gleichen Legierung die glatten, durchgehenden, durch IK korrodierten Korngrenzenwände.



650x



dieselbe Stelle 10 000x

Abb. 38: REM-Aufnahmen einer angegriffenen Korngrenze.

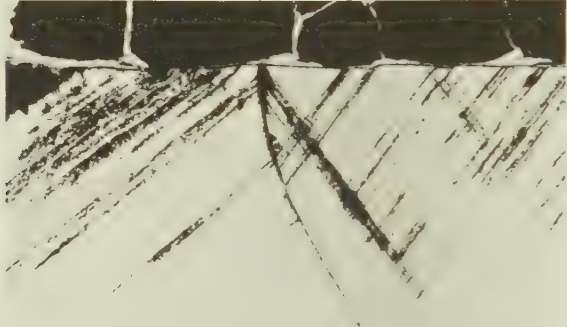
AlCu4, 3h 180°C, 1M-KCl, neutral,
22,5h mit 0,1 mA.cm⁻² polarisiert

Lagert man die Legierung 25, bzw. 50 Stunden bei einer Temperatur von 180°C aus, so erkennt man an Abb. 39, daß sich der Lochfraß streifenförmig durch das Korninnere zieht.

a)

7h bei -460mV

200x



b)

21h bei -510mV

300x



Abb. 39: Angriffsmorphologie von AlCu_4 , 25h (a) bzw. 50h (b) bei 180°C gealtert, 1M-KCl , neutral; Querschliffe

Diese Streifen sind bei längerer Auslagerung (50h) dünner und in größerer Anzahl.

Es kann die Möglichkeit bestehen, daß diese herausgelösten Streifen genauso Cu-verarmte Zonen sind wie die Korngrenzen-säume. Demnach könnten IK und LF von derselben Natur sein. Das getrennte Erscheinen beider Korrosionsarten scheint nur durch die verschiedene Entmischungsgeschwindigkeit der Phasen in den Korngrenzen und im Korninneren verursacht zu sein.

Als weiteres Indiz für diese Theorie könnte zum einen die stationäre I-U-Kurve der 50h 180° gealterten Legierung sein: Sie hat keine Stufen mehr, nach denen IK und LF einsetzen, und der anodische Ast ist eine Gerade, die mit dem IK-Teil der I-U-Kurve der 3h 180° gealterten Legierung parallel ist (Abb. 40).

Außerdem gleicht U_{LF} mit -510 mV dem Lochfraßpotential des Reinaluminiums.

Zum anderen zeigt Abb. 41, daß sich U_{LF} bei zunehmender Auslagerung U_{IK} nähert und praktisch gleich wird dem Lochfraßpotential für reines Aluminium.

Bei der überalterten Legierung (5h 350°, bzw. 1h 430°C) verschwinden die Zeichen des schichtartigen Abbaus.

IK und LF haben hier etwa die gleiche Geschwindigkeit, was darauf deutet, daß überall im Korn sich die Endphase Al_2Cu (θ - Phase) ausgebildet hat.

Die Änderung der Korrosionsmorphologie entspricht qualitativ dem Übergang von der teilweise kohärenten θ - Phase (plattenförmige Ausscheidungen) zu der inkohärenten Al_2Cu - Phase (körnige Struktur).

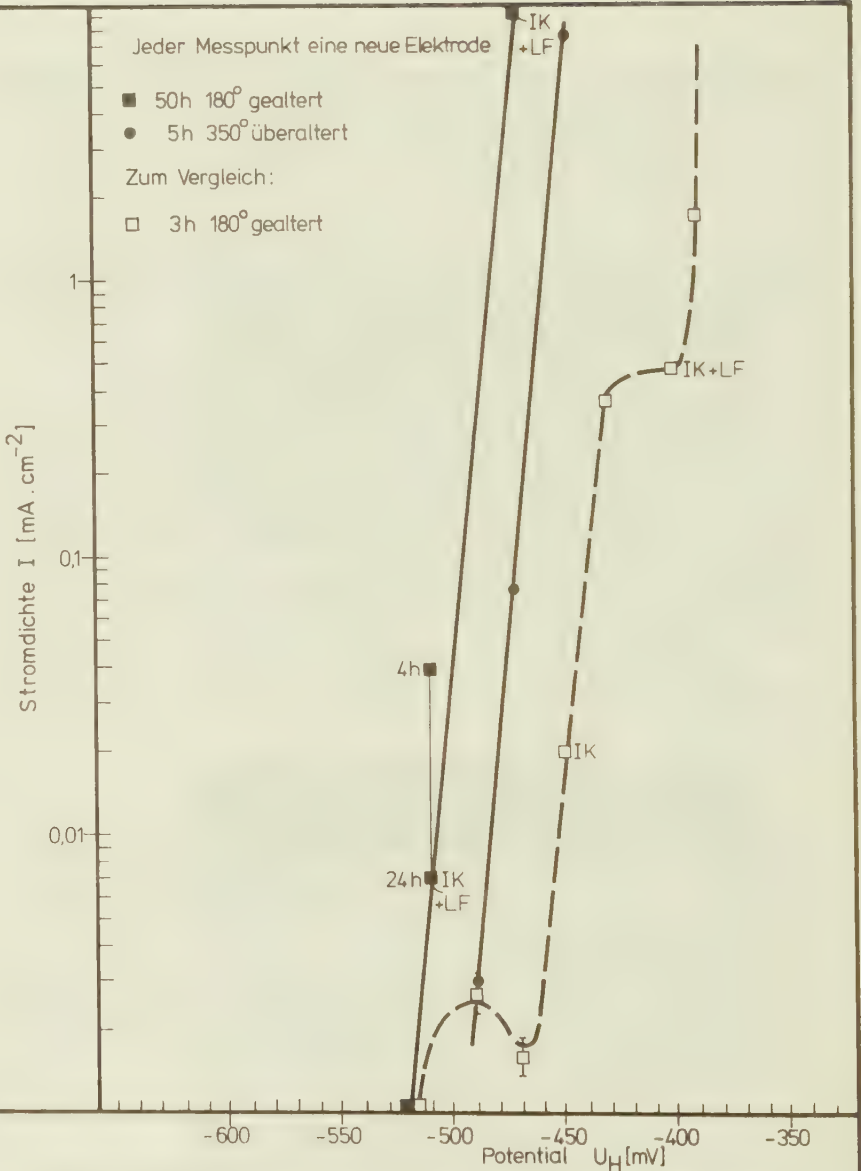
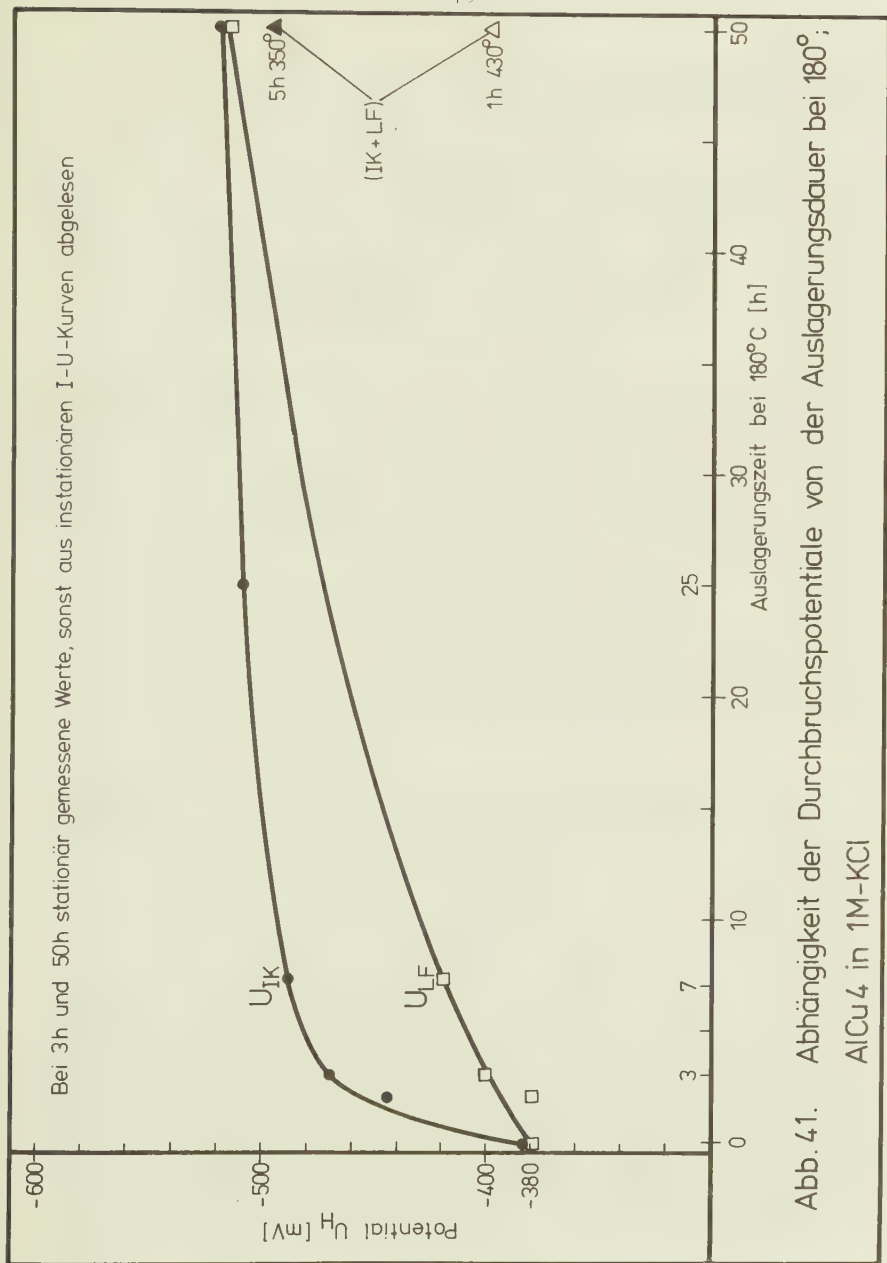


Abb. 40. Stationäre I-U-Kurven verschieden gealterter AlCu 4 - Legierung in 1M-KCl, neutral, potentiostatisch



6. Diskussion

6.1. Einfluß des zulegierten Kupfers

Aus den Versuchsergebnissen an der AlCu4-Legierung geht hervor, daß es trotz der isolierenden Oxidschicht sowohl bei IK als auch bei LF nach Korrosionsbeginn zur Lokalelementbildung kommt.

Voraussetzung für die Bildung der Lokalelemente ist das Erreichen des einen Durchbruchspotentials (U_{IK} oder U_{LF}), dessen Natur hier nicht diskutiert werden kann.

Die Durchbruchpotentiale sind nur potentiostatisch und nur beim Einsetzen der Korrosionsreaktion genau bestimmbar.

Sobald der Korrosionsvorgang eingesetzt und sich stabilisiert hat, kann man nicht mehr elektrochemisch feststellen, ob die Elektrode nur durch IK, nur durch Lochfraß oder durch die beiden Korrosionsarten angegriffen ist.

In diesem Zustand ist der gesamte Korrosionsvorgang als selektive Auflösung von Aluminium zu verstehen.

Während der mehr oder weniger langsamen Aluminiumauflösung beim Beginn des Angriffs wachsen die bekannten Stellen der kathodischen Aktivität (31) und damit vergrößert sich das Verhältnis zwischen der aktiven Kathoden- und Anodenfläche. Der in den anodischen aktiven Stellen entstehende konzentrierte Elektrolyt erniedrigt den OHMschen Widerstand in den Lokalzellen und ermöglicht durch die Ansäuerung relativ hohe kathodische Stromdichten der Wasserstoffabscheidung. Die gegenüber dem Hauptelektrolyten veränderten Konzentrationsverhältnisse einzelner Ionensorten in der Nähe der aktiven Oberfläche äußern sich in dem Verhalten der vorkorrodierten Elektrode, aus der auch unter den Durchbruchpotentialen Aluminium weiter selektiv herausgelöst wird. Dabei ist es nicht wesentlich, ob es sich um IK- oder LF-Angriff handelt.

Der Unterschied zwischen dem Lochfraß auf passivem Eisen und auf der AlCu4-Legierung scheint nur darin zu bestehen, daß am Eisen die ganze mit der gut elektronenleitenden Schicht bedeckte Oberfläche schon vom Anfang an als kathodischer Bereich fungiert, während an der überwiegend passiven Aluminiumlegierung erst im Laufe des Korrosionsvorgangs die kathodisch wirksamen Stellen entstehen und immer wirksamer werden.*)

Beim Ruhepotential ist die anodische Metallauflösung in den kurzgeschlossenen Lokalzellen an die kathodische H_2 - Abscheidung gebunden. Die H^+ - Ionen entstehen nämlich nach der anodischen Teilreaktion durch die Hydrolyse von $AlCl_3$.

Für den Verlauf der Korrosion ist es notwendig, daß der niedrige pH-Wert in den Lochfraßstellen beim Ruhepotential aufrechterhalten wird. Nimmt man weiter an, daß in einem stationären, bzw. quasistationären Zustand, in dem sich eine korrodierende Elektrode wahrscheinlich befindet, der pH-Wert konstant bleibt, müßten sich in einem Zeitabschnitt ebenso viele H^+ - Ionen durch die Hydrolyse bilden, wie sich am Kupfer abscheiden.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Mechanismus ist nicht ohne weiteres anzugeben; die Rückwärtsmessungen an der Legierung deuten darauf hin, daß er im Mechanismus der anodischen Teilreaktion liegen sollte (s. Kap. 5.5).

*) Da in den wachsenden Lochfraßstellen teils die selektive anodische Auflösung, teils die in unmittelbarer Nachbarschaft verlaufende kathodische H_2 - Abscheidung am zurückgebliebenen Kupfer stattfindet, erscheint es auch als wahrscheinlich, daß die in (71 - 74) untersuchten, von Anfang an kathodischen Mikrostellen auf der Oberfläche potentielle Keime des Lochfraßes darstellen.

6.2. Reinaluminium

Für das Reinaluminium wird aufgrund der vorliegenden Ergebnisse der Vorschlag unterbreitet, die Stabilität der Reaktion unterhalb von U_{LF} als Auflösung von Al in den geschützten tunnel-ähnlichen Lochfraßstellen zu deuten.

Außerdem ist bekanntlich die H_2 -Abscheidung an Al stark gehemmt, so daß ein niedriger pH-Wert über einen ziemlich großen Potentialbereich unter U_{LF} leicht aufrechterhalten werden kann. *)

Beide Faktoren tragen vermutlich zu einer bedeutenden Stabilität der Korrosion von einmal durch Lochfraß angegriffenem Al bei. Nach der Entstehung oberhalb von U_{LF} wäre für die vorhandenen wachsenden Löcher, bzw. Tunnel, nur ein dem Lochwachstum und der Abdiffusion proportionaler Anteil der Cl^- -Ionen unter U_{LF} nötig.

Dies müßte naturgemäß auch für den Angriff durch IK, bzw. LF der AlCu4-Legierung gelten.

6.3. Elektrochemischer Vergleich von Al und AlCu4

Die Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der Al- und dem der AlCu4-Elektrode ist auffallend.

Hier folgt eine Zusammenstellung von Beobachtungen, die sowohl an vorkorrodierten Aluminium- als auch an AlCu4-Elektroden gemacht wurden:

*) Es sei noch in diesem Zusammenhang an zwei Arbeiten hingewiesen: A. BECERRA und R. DARBY (96) haben die Lochfraßreaktion von Reinaluminium als kathodisch gesteuert gefunden.

J.E. DRALEY und W.E. RUTHER (97) meinen dazu, dies könnte die Ursache der niedrigeren Korrosionsgeschwindigkeit von Al-Cu-Legierungen bei höheren Temperaturen sein, wo am Aluminium ohne Cu ein starker penetrierender Angriff stattfindet, der dem Durchbruch durch H^+ -Ionen bei der langsamen kathodischen Reaktion auf Al zugeschrieben wurde.

a) Bei einer negativen Potentialänderung wird ein Stromumschlag in negativer Richtung beobachtet (Abb. 30), der jedoch am Reinaluminium bedeutend kleiner und dessen Zeitverlauf langsamer ist. Der Umschlag wird als eine mehr oder weniger schnelle Abscheidung eines Teiles der H^+ - Ionen aus dem Loch-elektrolyten an Cu, bzw. an Al gedeutet. Der Unterschied dürfte davon herrühren, daß die kathodische H_2 - Abscheidung in den Lochfraßstellen an Al viel stärker gehemmt ist als an Cu in der Legierung.

b) Die rückgemessenen stationären I-U-Kurven haben in beiden Fällen ein schwach abfallendes Plateau, das bei der AlCu₄-Legierung auf kathodischer Seite durch den Beginn der H_2 - Abscheidung am Kupfer begrenzt ist (Abb. 27, 33).

Die Neigung des Plateaus ist bei der Legierung größer als bei Al und weist damit auf den Beitrag der kathodischen Reaktion an Cu hin. Im übrigen verlaufen die Plateaus aller potentiostatischen und galvanostatischen Kurven von AlCu₄ parallel zueinander (Abb. 28), unabhängig davon, ob die Elektrode durch IK oder LF angegriffen ist.

c) Sowohl an Al als auch an AlCu₄ (gemessen im IK-Bereich) sinkt die Stromdichte bei potentiostatischen Versuchen mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit und steigendem pH-Wert des Elektrolyten - vermutlich ein Hinweis auf die Verdünnung des saueren Elektrolyten in den Lochfraßstellen.

d) Unterhalb von U_{LF} ist die Stationarität der Reaktion einer vorkorrodierten Elektrode sowohl an Al als auch an AlCu₄ sehr groß.

Anscheinend wird im Bereich des Plateaus bei einem konstanten Potential ein kinetisches Gleichgewicht erreicht.

Am Reinaluminium wurde weiter beobachtet, daß die Stationarität der gemessenen Stromdichte beim kaltgewalzten Material deutlich kleiner war, als beim rekristallisierten.

Das kann durch die Annahme gedeutet werden, daß sich die Tunnel in kaltverformtem Al infolge der inhomogen verteilten inneren Spannungen und der hohen Gitterfehlerdichte mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ausbreiten.

6.4. Das Passivierungspotential des Lochfraßes

Aus den Ergebnissen und dem Vergleich der Messungen an Al und AlCu4 wird ein Beitrag zur Bedeutung des kritischen Passivierungspotentials U_p und dessen Verknüpfung mit dem Mechanismus der Lochfraßreaktion gewonnen.

Es erscheinen zwei Interpretationen des Passivierungspotentials U_p als möglich:

1) An der AlCu4-Legierung wurde die Identität von U_p mit dem Potential des Grenzstromanfangs der H_2 - Abscheidung am Kupfer gezeigt (Kap. 5.5.). Bei diesem Potential werden die H^+ - Ionen aus dem sauren Elektrolyten in den Lochfraßstellen an Cu-reichen Stellen abgeschieden, der pH-Wert steigt und wenn er den Bereich der Al_2O_3 - Stabilität erreicht, kann sich die aktive Stelle repassivieren.

2) Auf anderen Metallen, bzw. Legierungen, kann der Hysterese-Effekt bei einer potentiodynamischen oder quasistationären Messung auch durch das elektrochemische Ungleichgewicht der Elektrode verursacht sein.

Die Repassivierung hängt von der gegenseitigen Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion, die die H^+ - Ionen liefert (anodisch), und der, die sie verbraucht (kathodisch) ab.

Nach einer Potentialänderung kann es ziemlich lange dauern, bis sich ein Gleichgewicht auf der Elektrode einstellt.

Möglicherweise wurde der Hysterese-Effekt am Eisen deshalb öfters beobachtet, weil die Hemmung der H_2 - Abscheidung am Eisen, bzw. auf der elektrisch leitenden Passivschicht Eisens, kleiner ist als am Aluminium und die ansäuernde Metallauflösung kann sich damit länger aufrechterhalten. Etwa das gleiche wird nach einem Zusatz von Cu zu Al beobachtet, da sich dann Wasserstoff am Kupfer leichter abscheiden kann.

6.5. Lochfraßmorphologie der AlCu4-Legierung

Metallkundlich betrachtet sind die Korrosionserscheinungen an der Legierung prinzipiell mit dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über die Ausscheidungsvorgänge im Einklang. Die Struktur der abgeschreckten AlCu4-Legierung haben mehrere Metallkundler untersucht. Dazu sei aus der Arbeit von G. MELCHIOR und G. WASSERMANN (60) die wahrscheinliche Deutung der Morphologie übernommen:

" Die Aushärtungs- und Ausscheidungsvorgänge sollen nach der Idealvorstellung in den verschiedenen Teilen eines größeren Kristalls eines Gefüges örtlich und zeitlich gleichmäßig ablaufen. In der Praxis ist es aber nicht der Fall. Hinweise auf Ungleichmäßigkeiten sind seit langem aus den Gefügebildern bekannt. W.L. FINK und D.W. SMITH (61) wiesen als Erste darauf hin und zeigten weiterhin, daß sich Ausscheidungen in kristallographisch gesetzmäßig angeordneten Streifen bildeten. Diese Streifen bilden sich an den Gleitlinien. Ursache der Gleitungen sind Abschreckspannungen, die A. PHILLIPS und R.M. BRICK (62) schon früher festgestellt hatten. Die Spannungen im abgeschreckten Zustand hängen von Größe und Form der Proben sowie von Korngröße und Orientierungen der Kristalle ab. Sie beeinflussen aber auch das Ausscheidungsverhalten. Dazu kommt, daß die Ausscheidungen mit Volumenänderungen verbunden sind, also ihrerseits weitere Spannungsänderungen hervorrufen. "

Danach verlaufen die Ausscheidungsvorgänge bevorzugt in den Gleitlinien, bzw. Gleitebenen der abgeschreckten Legierung schon bei Raumtemperatur, jedoch nicht bis zur Endphase Al₂Cu. FINK und SMITH (61) geben an, daß die Streifung schon nach etwa 1h nach dem Abschrecken aus 500°C sichtbar war. Es ist bekannt, daß eine Verformung die Ausscheidungskinetik erheblich beschleunigt. Entlang Gleitlinien erfolgt daher die Ausscheidung sehr rasch. Bei Raumtemperatur sollten nur die GP I - Zonen entstehen (s. Anhang B).

Die Ausscheidungen erfolgen in zwei Stufen, erst innerhalb, dann außerhalb der Gleitlinien. Erfolgt das Abschrecken in kochendem Wasser oder in Öl von 150°C , so treten infolge Verminderung der Abschreckspannungen und der durch sie bedingten Verformungen keine gesetzmäßigen Ausscheidungen mehr auf (63). Im Einklang damit wird der schichtartige Abbau der Körner an einer in kochendem Wasser abgeschreckten, bzw. an der Luft abgekühlten Legierung nicht mehr beobachtet. Die Lochfraßmorphologie gleicht dann der, die in Abb. 37 c wiedergegeben ist.

6.6. Einfluß der Alterung auf die Elektrochemie der Legierung

Die im Korninneren aus Abschreckspannungen bei Raumtemperatur gebildeten Ausscheidungen beeinflussen das elektrochemische Verhalten, z.B. das Lochfraßpotential, nicht. Falls es noch zwei verschiedene Durchbruchspotentiale (nämlich das der stabilen, bzw. der instabilen Zonen, s. Abb. 36) innerhalb eines abgeschreckten Korns geben sollte, sind sie wahrscheinlich kaum ohne weiteres durch einfache Messungen feststellbar.

Bei einer höheren Temperatur (z.B. 180°C) verlaufen die Ausscheidungsvorgänge in den Korngrenzen infolge der hohen Leerstellenkonzentration in Korngrenzennähe viel schneller als im Korninneren, mit der Folge eines Cu-verarmten Saumes bei der Korngrenze.

Durch die Verarmung wird der Potentialbereich der interkristallinen Korrosion von dem Lochfraßpotential U_{LF} in negativer Richtung verschoben und für eine gewisse Alterungsperiode ganz getrennt erscheinen. Im Laufe der Alterung können gegebenenfalls die infolge der Abschreckspannungen im Korninneren entstandenen Gleitlinien als Ausscheidungszentren funktionieren, was sich in der verschiedenen Anfälligkeit der einzelnen Ebenen äußert (Abb. 39).

7. Zusammenfassung

Die Frage der Mechanismen der interkristallinen und Lochfraßkorrosion an der AlCu4-Legierung ist als Ausgangspunkt dieser Arbeit gewählt worden. Dazu wurden auch vergleichende Messungen an Reinaluminium ausgeführt. Neben elektrochemischen Messungen erweist sich bei der Untersuchung der ungleichmäßigen Korrosion die Angriffsmorphologie als besonders wichtig für das Verständnis der Korrosionsprozesse.

a) Frage des Korngrenzenangriffs an Reinaluminium

Aufgrund der Literaturangaben und der eigenen Versuche wurde festgestellt, daß neben dem Lochfraß der Korngrenzenangriff am reinsten Aluminium unter gewissen Bedingungen möglich ist. Schon am Anfang der galvanostatischen Versuche in 1M-KCl, neutral, ist der bevorzugte Korngrenzenangriff des 99,99% Al zu beobachten. Die wachsenden Löcher folgen vorzugsweise den Korngrenzen. Später werden am Lochboden enge Tunnel beobachtet, die in das Metall eindringen und anscheinend den Kristallkanten folgen.

Beim Lochfraßpotential und nicht zu weit positiver von ihm haben sowohl der Lochboden als auch die Tunnel eine kristallographisch geätzte Struktur.

b) Frage des kristallographischen Lochfraßes

Die in der Literatur (1) erwähnte kristallographische und nichtkristallographische Morphologie des Lochfraßes am Reinaluminium in Chloridlösungen wurde in Abhängigkeit vom Polarisierungspotential und der Chloridkonzentration untersucht. Die Versuche unterstützen die Theorie, daß die wachsenden Löcher beim Lochfraßpotential mit einer gesättigten Aluminiumchloridlösung gefüllt sind, wobei der Lochboden kristallographisch geätzt wird. Wird das Elektrodenpotential wesentlich positiver als das Lochfraßpotential U_{LF} , so kann man einen Übergang zur polierten Lochfraßmorphologie beobachten, was auf die Bildung einer übersättigten Elektropolierschicht

zurückzuführen ist. Das Potential der Morphologieänderung ist von der Konzentration des vorgelegten Elektrolyten abhängig.

c) Frage der lochfraßerzeugenden Anionen

Es wird ein Versuch gemacht zu erklären, warum nur Anionen starker Säuren den Lochfraß hervorrufen können. Dabei wird die Größe der Dissoziationskonstante der durch die Hydrolyse des Aluminiumsalzes im Loch entstehenden Säure als Kriterium betrachtet.

d) Stationäre Strom-Spannungskurven der AlCu4-Legierung

Die stationären Messungen an der AlCu4-Legierung bestätigen die Vermutungen von GALVELE und DE MICHELI (15) und weisen darauf hin, daß die interkristalline Korrosion IK beim Beginn des Angriffs nicht vom Potentialunterschied zwischen Korngrenzen und Körnern, sondern vom Erreichen des Durchbruchspotentials U_{IK} abhängig ist.

Die kritischen Potentiale U_{IK} und U_{LF} sind nur beim Einsetzen der Korrosion und nur durch potentiostatische Messungen genau bestimmbar. Im Laufe des interkristallinen, bzw. Lochfraßangriffs verschwindet der Unterschied zwischen den beiden Korrosionsarten und aus der Elektrode wird in den Korngrenzen, bzw. auch in den Körnern, Aluminium selektiv herausgelöst.

Der Unterschied zwischen dem Lochfraß auf passivem Eisen und auf der AlCu4-Legierung scheint nur darin zu bestehen, daß die elektronenleitende Passivschicht Eisens von Anfang an als kathodisch aktiver Bereich fungiert, während an der isolierenden Legierungsoberfläche die kathodisch wirksamen Stellen (Kupfer) erst im Laufe des Korrosionsvorgangs entstehen und immer wirksamer werden.

e) pH - Einfluß

Der pH-Wert der vorgegebenen Elektrolytlösung hat keinen meßbaren Einfluß auf die beiden Durchbruchspotentiale. Die OH^- -Ionen üben jedoch im bewegten Elektrolyten eine hemmende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion aus.

f) Elektrochemie und Morphologie gealterter AlCu₄-Legierungen

Stationäre elektrochemische Messungen und mikroskopische Untersuchungen verschieden lang gealterter Legierungsproben ergänzen das Bild des Korrosionsmechanismus und unterstützen die Vermutung, IK und LF würden nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Der Unterschied zwischen den beiden Korrosionsformen dürfte nur in der ungleich schnellen Entmischungsgeschwindigkeit der Phasen in den Korngrenzen und im Korninneren liegen.

In diesem Sinne könnte man auch die interkristalline Korrosion als Lochfraß an den Korngrenzen betrachten. Bei der 3h 180°C gealterten Legierung sind aber die Bereiche der interkristallinen und Lochfraßkorrosion scharf getrennt und die IK ist keinesfalls einer Anhäufung von Löchern an den Korngrenzen ähnlich. Diese Trennung ist jedoch nur vorübergehend; bei länger gealterten Proben (bei 180°C) verschwindet allmählich sowohl der elektrochemische als auch der morphologische Unterschied zwischen den beiden Korrosionsarten und man findet nur ein Lochfraßpotential $U_{IK} = U_{LF}$, das sich dem des Reinaluminiums nähert.

g) Verhalten vorkorrodierter Al- und AlCu₄-Elektroden

Nach den vorliegenden Messungen und mikroskopischen Untersuchungen erscheint das Lochfraßpotential nicht als eine scharfe Grenze zwischen dem Bereich der Passivität und dem der Lochfraßkorrosion. Auch unter dem Lochfraßpotential wurde ein Lochwachstum an vorkorrodieren Elektroden beobachtet. Die Morphologie von Al verliert dabei die ausgesprochen kristallographische Form. Es gibt mehrere Anzeichen, die auf die Ausbildung einer stabilen saueren Schicht auf der korrodierenden Oberfläche deuten, bzw. die Tunnelbildung in Al und die IK-, bzw. LF-Angriffsmorphologie der Legierung als wichtige Stabilitätsfaktoren der Korrosion erscheinen lassen.

h) Das " Passivierungspotential " U_p

Das sogenannte Passivierungspotential U_p (kritisch für die Repassivierung aktiver Löcher) der AlCu₄-Legierung ergibt sich als Potential der kathodischen H₂-Abscheidung am Kupfer.

A n h a n g

A. Temperaturabhängigkeit der Summenstromdichte der vorkorrodierten Al-, bzw. AlCu₄-Elektroden unterhalb von U_{LF}

Wie in den Abschnitten 3.4. und 5.4. gezeigt wurde, korrodieren Al- und AlCu₄-Elektroden, die im Lochfraßbereich (bei einem Potential $> U_{LF}$) vorkorrodiert wurden, unterhalb des Lochfraßpotentials U_{LF} mit konstanter anodischer Stromdichte $I = \text{konst.}$ weiter. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich, daß diese Stromdichte stark temperaturabhängig ist. Es schien daher von Interesse zu sein, diese Temperaturabhängigkeit näher zu untersuchen.

Versuchsdurchführung

Es sind die gleichen Elektroden wie sonst in dieser Arbeit benutzt worden. Der Elektrolyt war 1M-KCl neutral. Die Bezugselektrode (1M-Kalomelektrode) wurde während der Messungen auf Raumtemperatur (22°C) gehalten. Es wurde kein Versuch gemacht, die Potentiale mit Hinsicht auf die Thermo-diffusionspotentiale bei verschiedenen Temperaturen zu korrigieren.

Die Temperaturabhängigkeit der im Abschnitt 3.4., bzw. 5.5. beschriebenen anodischen Stromdichte von vorkorrodiierter Al-, bzw. AlCu₄-Elektroden wurde an Al (nach Vorkorrosion mit 20 C bei -480 mV) bei -520, -550, -700 und -900 mV, bzw. an AlCu₄ bei -550 und -420 mV mit nur 1K, bei -550 mV mit nur Lochfraß, gemessen.

An jeder Elektrode wurde die Stromdichte bei den Temperaturen 15, 20, 25, 30, 40 und 50 °C gemessen.

Die Messergebnisse sind in Tabelle V enthalten, wobei die scheinbare Stromdichte I mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes in eine Geschwindigkeitskonstante k umgerechnet wurde.

T a b e l l e V

A 1

U(mV)→			-900		-700		-550		-520	
°C	K	$10^3/T$	I	$k \cdot 10^9$	I	$k \cdot 10^9$	I	$k \cdot 10^9$	I	$k \cdot 10^9$
14	287	3,490	-	-	0,047	0,162	-	-	-	-
15	288	3,470	0,0037	0,0128	-	-	0,051	0,176	0,20	0,691
20	293	3,411	0,0053	0,0183	0,078	0,269	0,084	0,290	0,36	1,244
25	298	3,354	0,0072	0,0311	0,105	0,363	0,14	0,484	0,58	2,004
30	303	3,299	0,0110	0,0380	0,150	0,518	0,21	0,725	1,3	4,49
40	313	3,193	0,0235	0,0812	0,29	1,002	0,47	1,624	23	79,5
50	323	3,094	0,110	0,3800	0,51	1,762	1,05	3,627	100	345
E_A (kcal/mol)			10,6		11,9		16,2		$\frac{31}{19}$	

A 1 C u 4

U(mV)→			-550 IK		-420		-550 LF	
°C	K	$10^3/T$	I	$k \cdot 10^9$	I	$k \cdot 10^9$	I	$k \cdot 10^9$
15	288	3,470	0,14	0,4836	0,22	0,760	0,015	0,0518
20	293	3,411	0,20	0,6909	0,32	1,088	0,023	0,0794
25	298	3,354	0,28	0,9673	0,42	1,461	0,033	0,1140
30	303	3,299	0,39	1,3473	0,55	1,900	0,046	0,1589
40	313	3,193	0,69	2,3837	1,10	3,800	0,092	0,3178
50	323	3,094	1,10	3,8001	2,20	7,600	0,160	0,5527
E_A (kcal/mol)			11		10,5		11,2	

I ist in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, k in $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben.

Versuchsergebnisse

Die Messungen ergeben, daß die Stromdichte stark temperaturabhängig ist. Die Abhängigkeit entspricht sehr gut dem van't HOFF'schen Regel, die besagt, daß die Geschwindigkeit thermisch aktivierter chemischer Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung von 10°C etwa 2 bis 3mal ansteigt.

Bei der Angabe der Masseinheit der Geschwindigkeitskonstante ist zu beachten, daß die wahre Stromdichte in den Löchern sicher von der gemessenen scheinbaren Stromdichte (Stromstärke / geometrische Elektrodenoberfläche) verschieden ist.

Da man in diesem Falle die wahre Stromdichte der Aluminiumauflösung in den Lochfraßstellen nicht kennt, und nicht von vornherein gesagt werden kann, daß es sich um eine chemische Reaktion handle, wird hier die Größe E_A als "scheinbare Aktivierungsenergie" bezeichnet.

In Abb. 42 sind die Geschwindigkeitskonstanten k gegen $1/T$ für die einzelnen Messungen an Al mit Lochfraß, bzw. AlCu4 mit IK oder LF, aufgetragen. Die Abhängigkeit entspricht einer scheinbaren Aktivierungsenergie E_A von etwa $10,5 \text{ kcal/mol}$; demnach ist die Diffusion wahrscheinlich nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

Die Größe E_A wurde gegen das zugehörige Elektrodenpotential aufgetragen (Abb. 43). Dabei zeigt sich ein Unterschied zwischen dem Reinaluminium und der AlCu4-Legierung.

Die Reaktion der Al-Auflösung in den Korngrenzen, bzw. in den Lochfraßstellen der Legierung ist potentialunabhängig und E_A beträgt $10,5 \text{ kcal/mol}$, was auf einen möglichen chemischen Vorgang deutet.

Am Reinaluminium ist die Größe E_A stark potentialabhängig; sie steigt mit dem Potential und wird bei $U_{LF} = -510 \text{ mV}$ nicht definierbar.

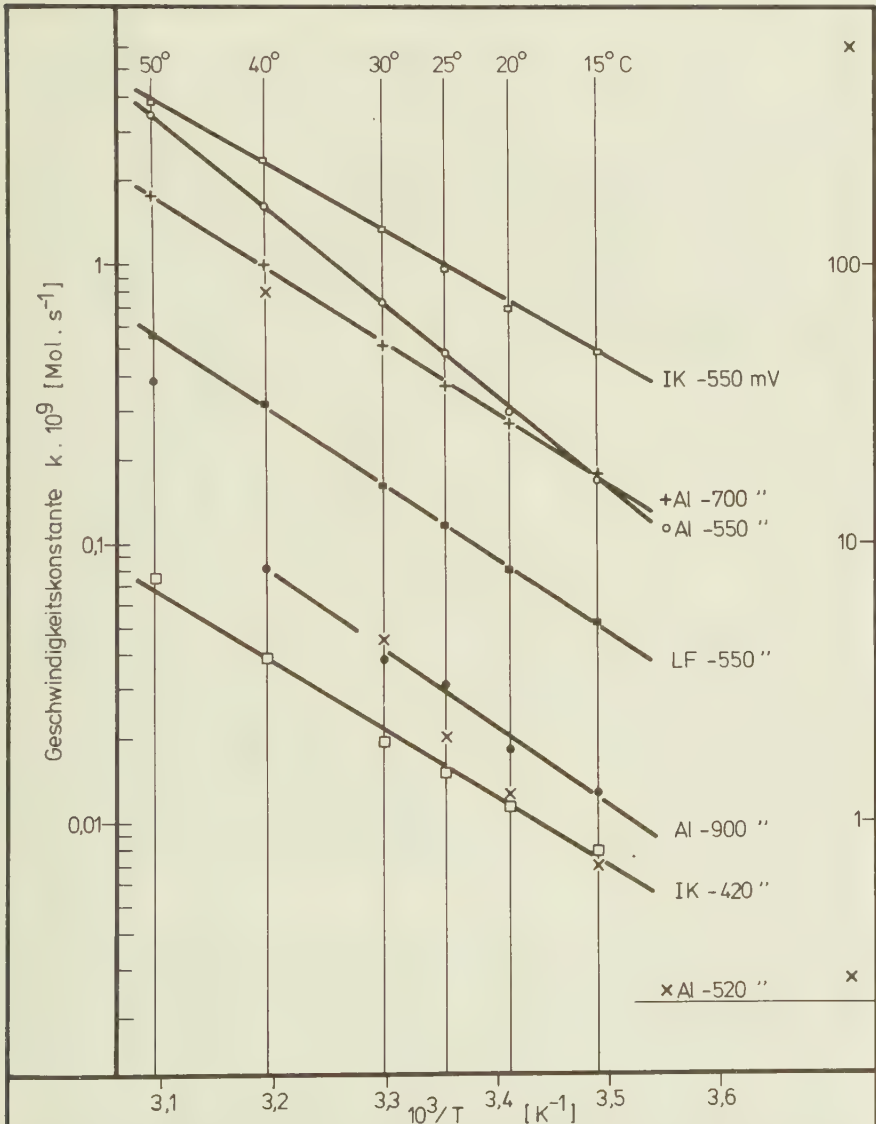


Abb. 42. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, gemessen an vorkorrodierten Al, bzw. AlCu₄-Elektroden in 1M-KCl, neutral

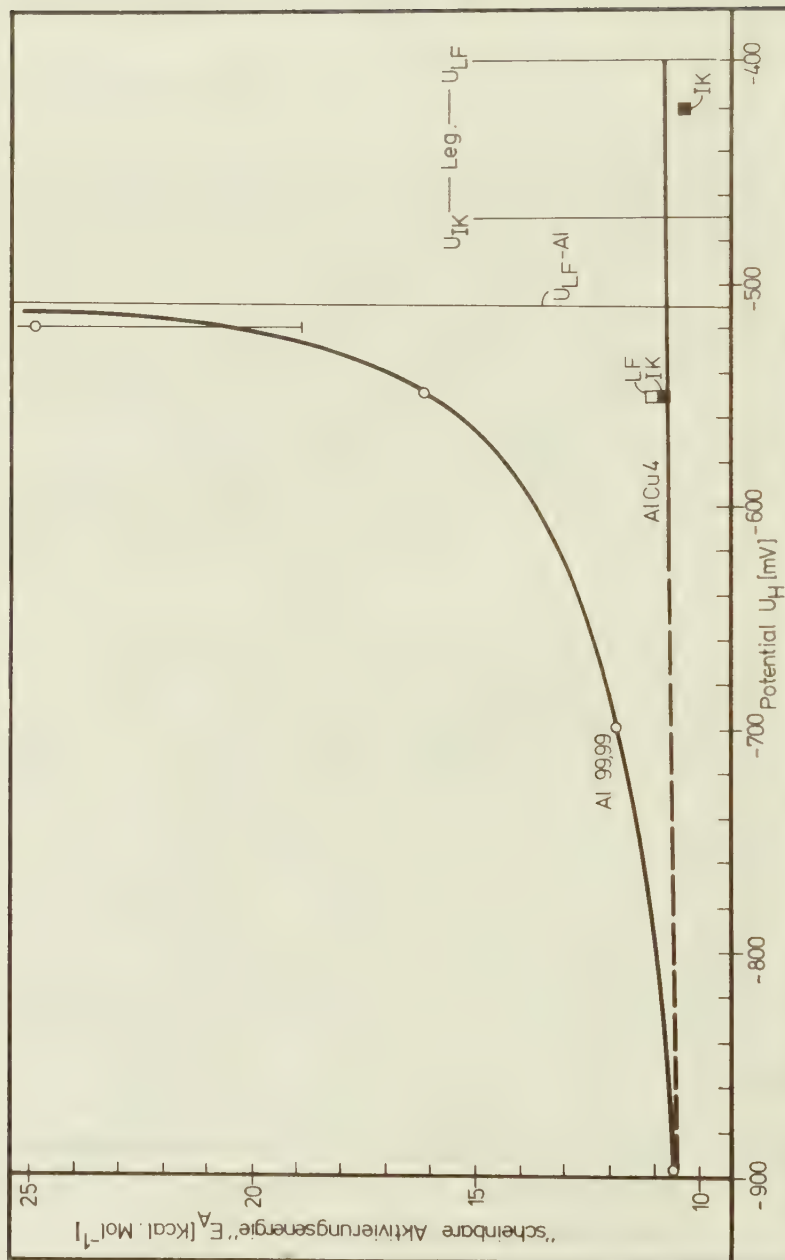


Abb.43. Die sog. "scheinbare Aktivierungsenergie" vs. Potential. Gemessen wurde an
vorkorrodieren Al, bzw. AlCu 4-Elektroden in 1M-KCl, pH 7-8

Diskussion

Es kann nichts genaueres über den Mechanismus der untersuchten Reaktion und über ihren Zusammenhang mit dem Lochwachstum oberhalb des Lochfraßpotentials ausgesagt werden. Daher beschränken sich alle Aussagen auf den Bereich unter U_{LF} mit der Annahme, daß sich in den Tunneln und Höhlungen die Aluminiumauflösung weiter fortsetzt. Dies wurde übrigens schon im Kap. 3.4., bzw. 5.4. anhand der Messungen und REM-Aufnahmen (Abb. 17) festgestellt.

Weiter wird angenommen, daß bei den Potentialen der einzelnen Versuche der gemessene Summenstrom dem Teilstrom der Aluminiumauflösung entspricht.

Am Reinaluminium soll der Teilstrom der H_2 -Abscheidung in einem aktiven Loch nach (21) ca 10% des Teilstromes der Al-Auflösung betragen und wird vernachlässigt.

Dasselbe wird für die AlCu4-Legierung angenommen.

Erstens ist bei -420 mV nach Abb. 33 bei pH 2 (Lochelektrolyt) die Stromdichte der H_2 -Abscheidung schon an reinem Kupfer noch praktisch Null; zweitens ist anzunehmen, daß die Kupferoberfläche in einer Legierung mit 4% Cu nach 20stündiger Korrosion immer noch ziemlich klein gegen die aktive Aluminiumoberfläche ist. Ein kathodischer Strom wird also auch bei -550 mV nicht in Betracht gezogen.

Der Strom bleibt in neutralen bis sauren Lösungen über 100h konstant.

Bei der Messung bei -900 mV wurde festgestellt, daß sich die Stromdichte bei der Messung von niedriger zu höherer Temperatur und umgekehrt reproduzierbar auf den gleichen Wert einstellt. Bei den übrigen Potentialen (-700, -550 mV) macht der durch die wachsende Oberfläche verursachte Fehler etwa 10% aus.

Dies gilt nicht für die Messung bei -520 mV, wo der hohe Strom von etwa 100 mA bei 50°C eine ziemlich starke Vergrößerung der aktiven Oberfläche verursacht, und die Messung ist also mit einem größeren Fehler behaftet. Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit des Lochfraßpotentials ($U_{LF} = -510$ mV) nicht bekannt und eine Messung in seiner Nähe kann schon von diesem beeinflusst sein.

Der experimentell erhaltene Wert von $E_A = 10,5 \text{ kcal/mol}$ wurde mit der theoretisch berechneten Bindungsenergie der Al - Al - Bindung verglichen.

H. REMY (25) gibt für die Sublimationswärme des Aluminiums einen Wert von etwa 57 kcal/gatom an (berechnet nach dem Trouton'schen Regel aus der molaren Verdampfungswärme und der gemessenen Schmelzwärme).

Aus der annähernden Beziehung für die Metall-Metall-Bindungsenergie ergibt sich

$$(Me - Me) = -\frac{1}{6} \cdot \Delta H_{\text{subl}} = 9,5 \text{ kcal/gatom}$$

VIJH gibt in (2) und (3) einen ähnlichen Wert an. Er findet sogar eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Lochfraßpotential verschiedener Metalle und derer Me-Me-Bindungsenergie, berechnet aus $-\frac{1}{6} \Delta H_{\text{subl}}$.

Der Wert von $10,5 \text{ kcal/mol}$ unterstützt zwar die Theorie von VIJH, gilt jedoch nur für die selektive Auflösung von Al aus der AlCu₄-Legierung, wo E_A potentialunabhängig ist.

Es bleibt unklar, wo der eigentliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt. Der Unterschied zwischen dem Reinaluminium und der Legierung hinweist auf kompliziertere Verhältnisse, als die von VIJH vorgeschlagene, sowohl im Auflösungsmechanismus als auch bei der Deutung der Lochfraßpotentiale.

Auch wenn die "wahre Stromdichte" der Al-Auflösung an Al gemessen werden könnte, wäre sie nicht ohne weiteres anzugeben, denn bei dem kristallographischen Lochfraß lösen sich ersichtlich verschiedene Kristallflächen mit verschiedener Geschwindigkeit, weiter ist es nicht sicher, ob sich auch gewisse Lochteile nicht zeitweilig repassivieren.

Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde daher abgesehen.

B. Zum Zusammenhang zwischen den Ausscheidungsphasen und Härte der AlCu₄-Legierung

Im System Al - Cu wurden folgende Zustände röntgenographisch gefunden (nach D. ALTENPOHL (17)) : *

- a) Der übersättigte Mischkristall
- b) Die Entmischungszonen (GP I-Zonen)
- c) Die Θ'' - Phase (GP II-Zonen)
- d) Die Θ' - Phase (teilweise kohärente Zwischenphase)
- e) Die Θ - Phase (stabile Endphase Al₂Cu)

Die Entmischungszonen entstehen bereits bei Raumtemperatur. Es handelt sich um flächenhafte Ansammlungen von Cu-Atomen auf den Würfebenen des Gitters. Bei Raumtemperatur entstehen keine andere Phasen.

Die Θ'' - Phase ist durch eine periodische Anordnung von monoatomaren Kupferebenen parallel zur Würfelebene (002) charakterisiert. Die genaue Struktur ist nicht bekannt. Der Existenzbereich der Θ'' - Phase reicht bis zu 270°C, ihre Ausbildung geht jedoch nur bei Temperaturen unterhalb 200°C vor sich (26). Zu ihrer Bildung ist die vorherige Existenz von Entmischungszonen nicht notwendig.

Die Θ' - Phase entsteht oberhalb 100°C zunächst als kleiner Anteil der Ausscheidung. Bei 180°C besteht nach einer Auslagerung von 500h in einer AlCu₄-Legierung die gesamte Ausscheidung aus Θ' (27).

Bei 300°C geht die Θ' - Phase innerhalb von 1000h vollständig in die stabile Endphase Θ über (28).

Die stabile Θ - Phase Al₂Cu scheidet sich oberhalb 300°C aus. Sie hat eine tetragonale Struktur und zeigt wesentlich größere Unterschiede zur Struktur der Matrix als Θ' - Phase.

*) Arbeiten, die sich mit den Ausscheidungsvorgängen in Al-Cu-Legierungen befassen, findet man in (18, 26 - 28, 53 - 63).

Aus den Untersuchungen von SILCOCK u.a. (26) geht hervor, daß vor allem die Θ'' -Phase maßgebend zur Härtesteigerung im Gebiet der Warmaushärtung der AlCu4-Legierung beiträgt. Die maximalen Härtewerte werden erreicht, wenn in der Legierung nur die Θ'' -Ausscheidung vorhanden ist, bzw. noch wenig von Θ' .

Gerade im Bereich der höchsten Härtewerte ist die AlCu4-Legierung am stärksten durch interkristalline Korrosion anfällig. Wie die eigenen Messungen der Vickers-Härte zeigen (Abb. 44), wird das Härtemaximum bei 180°C in etwa 10 - 20h erreicht. Die gemessene Härteisotherme ist in ihrem qualitativen Verlauf mit den Werten von SILCOCK (26) vergleichbar. Die Verschiebung der gemessenen Werte kommt wahrscheinlich von der etwas niedrigeren Auslagerungstemperatur (180° gegenüber 190°C), die vermutlich eine andere Verteilung der Θ'' - und Θ' -Phasen bewirkt.

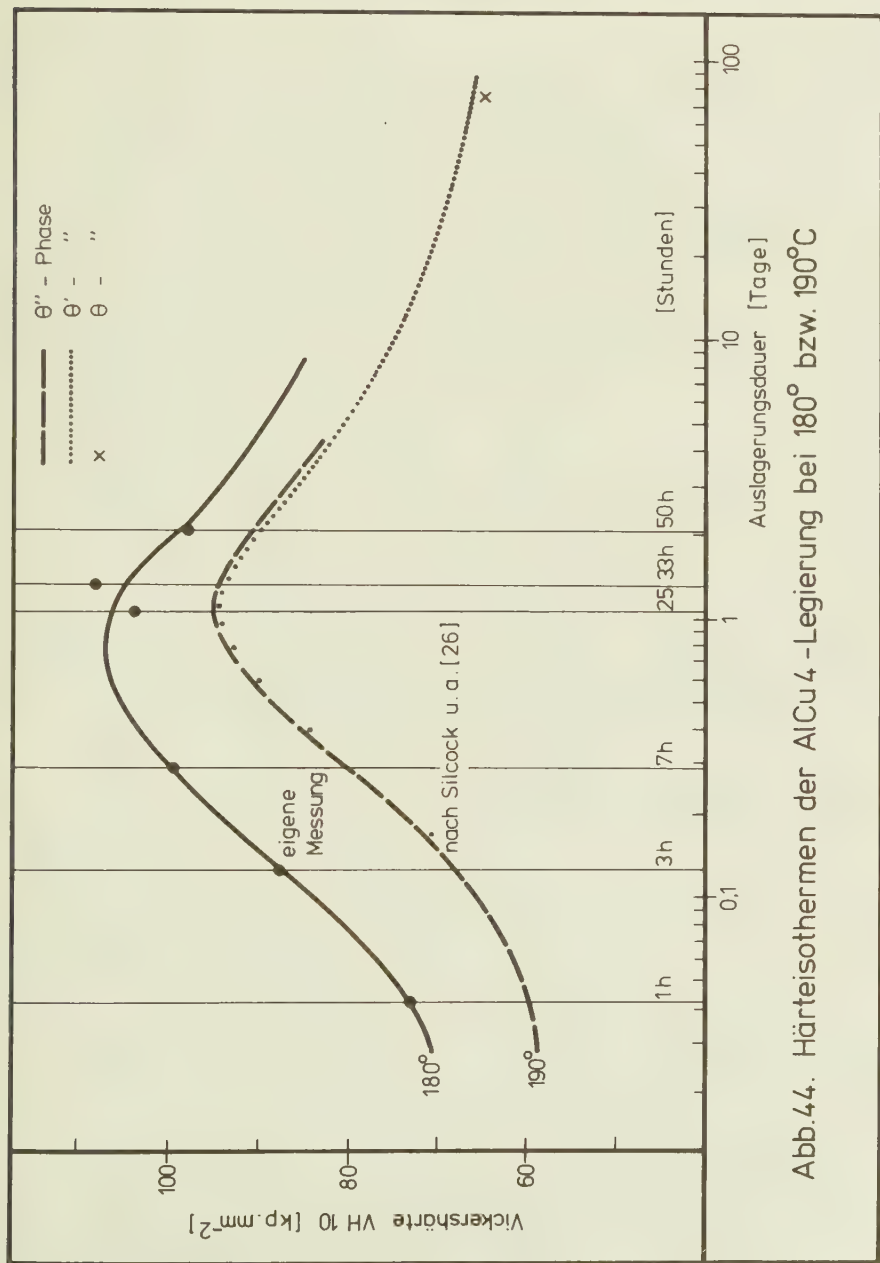


Abb.44. Härteisothermen der AlCu 4 -Legierung bei 180° bzw. 190°C

L i t e r a t u r

- (1) J.A. Richardson, G.C. Wood: Corr. Sci. 10, 313, (1970)
- (2) A.K. Vijh: Corr. Sci. 12, 935, (1972)
- (3) A.K. Vijh: Corr. Sci. 11, 161, (1971)
- (4) A.A. Seys, A.A. Van Haute: Corrosion 29, 329, (1973)
- (5) C.G. Dunn, R.B. Bolon: J. Electrochem. Soc. 116, 1050, (1969)
- (6) B. Roald, M.A. Streicher: J. Electrochem. Soc. 97, 283,
(1950)
- (7) P. Lacombe, L. Beaujard: J. Inst. Met. 74, 1, (1947)
- (8) F.A. Rohrman: Trans. Electrochem. Soc. 66, 229, (1934)
- (9) M. Pourbaix: Atlas d'équilibres électrochimiques,
Paris 1963
- (10) P. Lacombe, N. Yannaquis: Rev. Mét. 45, 68, (1948)
- (11) G. Chaudron, P. Lacombe, N. Yannaquis: Nature 162, 854, (1948)
- (12) U.R. Evans: Einführung in die Korrosion der Metalle,
Weinheim/Bergstr. 1965
- (13) G. Edeleanu: J. Inst. Met. 89, 90, (1960-61)
- (14) E.C. Pearson, H.J. Huff, R.H. Hay: Can. J. Tech. 30,
311, (1952)
- (15) J.R. Galvele, S.M. de DeMicheli: Corr. Sci. 10, 795, (1970)
- (16) H. Kaesche: Korrosion der Metalle, Springer-Verl. 1966
- (17) D. Altenpohl: Aluminium und Al-Legierungen, Springer-Verl.
1965
- (18) D. Altenpohl: Aluminium von innen betrachtet, Al-Verlag
Düsseldorf 1970
- (19) H. Kaesche : Werkstoffe und Korrosion 14, 557, (1963)
- (20) H. Kaesche: Z. Phys. Chemie Neue Folge 34, 87, (1962)
- (21) H. Kaesche: Z. Phys. Chemie Neue Folge 26, 138, (1960)
- (22) Z. Szklarska-Smialowska: Corrosion, NACE, 27/6, 223, (1971)

- (23) K.J. Vetter, H.H. Strehblow: Pitting Corrosion in an Early Stage and its Theoretical Implications. (Int. Conference on Localized Corrosion, December 6 - 10, Williamsburg, Virginia.)
- (24) K.E. Heusler, W. Allgaier: Die Kinetik der Auflösung von Al in alkalischen Lösungen. *Werkst. u. Korros.* 22, 297, (1971)
- (25) H. Remy: *Anorganische Chemie*, Prag 1961, S. 334
- (26) J.M. Silcock, T.J. Heal, H.K. Hardy: Structural Ageing of Al-Cu Alloys. *J. Inst. Met.* 82, 239, (1953-54)
- (27) A. Guinier: *Z. Elektrochemie* 56, 468, (1952)
- (28) G. Wassermann: *Z. Metallkunde* 30, 62, (1938)
- (29) D'Ans - Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1, 208, 862, (1967)
- (30) G.V. Raynor: Annotated Equilibrium Diagrams. *Inst. Met.* No 4, (1944), London
- (31) M.J. Pryor, D.S. Keir: *J. Electrochem. Soc.* 102, 605, (1955)
- (32) H. Kaesche: Pitting Corr. of Aluminium and Intergranular Corr. of Al-Alloys. *Int. Conf. on Local. Corr.* 1971, Virginia.
- (33) G. Jangg, H. Meißner, R. Zürner: *Aluminium* 50, 205, (1974)
- (34) E.H. Dix: *Trans. ASME* 42, 1057, (1950)
Trans. AIME 137, 11, (1940)
- (35) T.P. Hoar: *Corr. Sci.* 7, 341, (1967)
- (36) G. Herbsleb: *Werkst. u. Korros.* 17, 649, (1966)
- (37) Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor: *Corr. Sci.* 7, 65, (1967)
- (38) N.D. Tomashov, O.P. Chernova, N. Markova: *Corr.* 20, 166, (1964),
- (39) " *Zashchita Metallov* 6, 21, (1970)
- (40) T.P. Hoar, W.R. Jacob: *Nature* 216, 1299, (1967), London
- (41) J.M. Kolotyrkin: *J. Electrochem. Soc.* 108, 209, (1961)
- (42) J.M. Kolotyrkin: *Corr.* 19, 261, (1963)
- (43) I.L. Rosenfeld, V.P. Maksimchuk: *Z. phys. Chemie* 215, 25, (1960)

- (44) I.L. Rosenfeld, I.S. Danilor: Corr. Sci. 7, 129, (1967)
- (45) K.G. Weil, D. Menzel: Z. Elektrochem. 63, 669, (1959)
- (46) W. Koch, H. Sundermann: Archiv Eisenhüttenw. 28, 557, (1957)
- (47) U. Frank: Werkst. u. Korrr. 11, 401, (1960)
- (48) K.J. Vetter: Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 69, 589, (1965)
- (49) K.J. Vetter: " " " " 69, 683, (1965)
- (50) P. Forchhammer, H.J. Engel: Werkst. u. Korrr. 20, 1, (1969)
- (51) G. Herbsleb, H.J. Engel: Z. phys. Chem. 215, 167, (1960)
- (52) W. Schwenk: Corr. Sci. 3, 107, (1963)
- (53) J. Lankes, G. Wassermann: Z. Metallkunde 41, 381, (1950)
- (54) J. Lankes, G. Wassermann: " 41, 390, (1950)
- (55) H. Ginsberg, W. Huppatz: Metall 26, 565, (1972)
- (56) M.v.Heimendahl, G. Wassermann: Z. Metallkunde 53, 275, (1962)
- (57) M.v.Heimendahl, G. Wassermann: " 54, 385, (1963)
- (58) H. Franz: Über die Aushärtung von Al-Cu-Legierungen.
Aluminium-Verlag Düsseldorf 1957
- (59) R.B. Nicholson, G. Thomas, J. Nutting: J. Inst. Met.
87, 429, (1959)
- (60) G. Melchior, G. Wassermann: Z. Metallkunde 59, 642, (1968)
- (61) W.L. Fink, D.W. Smith: Trans AIME 128, 223, (1938)
- (62) A. Phillips, R.M. Brick: Inst. min. met. Eng. techn. Publ.
Nr. 563, 3, (1934)
- (63) G. Wassermann: Z. Metallkunde 30, 62, (1938)
- (64) F. Röhner: J. Inst. Met. 73, 285, (1947)
- (65) C.C. Nathan, C.L. Dulaney: Local Corr. as a Statistical
Phenomenon. Int. Conf. Local. Corr. 1971, Virginia
- (66) Y. Hisamatsu, T. Yoshii, Y. Matsumura: Electrochemical
and Microscopical Study of Pitting Corrosion of Austenitic
Stainless Steel. *ibid.*
- (67) J.R. Galvele, S.M.de DeMicheli, I.L. Muller, S.B.de Wexler,
I.L. Alanis: Critical Potentials for Localized Corrosion
of Al-Alloys. *ibid.*

- (68) Z. Szklarska-Smialowska, M. Czachor: The Analysis of Electrochemical Methods for the Determination of Characteristic Potentials of Pitting Corrosion. *ibid.*, s. auch (84)
- (69) H.W. Pickering, R.P. Frankenthal: J. Electrochem. Soc. 119, 1297, 1304, (1972)
- (70) C. Edeleanu, U.R. Evans: Trans. Farad. Soc. 47, 1121, (1951)
- (71) G. Masing, D. Altenpohl: Z. Metallkunde 43, 404, 433, (1952)
- (72) R. Ergang, G. Masing: Z. Metallkunde 41, 272, (1950)
- (73) R. Ergang, G. Masing, M. Möhling: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 55, 160, (1951)
- (74) R. Ergang, M. Möhling: *ibid.* 56, 9, (1952)
- (75) I.L. Rosenfeld: Crevice Corrosion - Review. Int. Conf. Local. Corr. 1971, Virginia
- (76) Z. Szklarska-Smialowska: The Pitting of Iron-Chromium-Nickel-Alloys - Review. *ibid.*
- (77) J.A. Richardson, G.C. Wood: J. Electrochem. Soc. 120, 193, (1973)
- (78) J.A. Richardson, G.C. Wood, W.H. Sutton: Thin Solid Films 16, 81, (1973); (Impedance Changes on Oxide-Coated Al)
- (79) Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski: Corr. Sci. 12, 934, (1972)
- (80) R.H. Brown: Ind. Eng. Chem. 33, 1001, (1941)
- (81) H.G. Feller: Corr. Sci. 8, 259, (1968)
- (82) Zen-Ichi Tanabe: Corr. Sci. 4, 413, (1964)
- (83) R.P. Frankenthal: Corr. Sci. 7, 61, (1967)
- (84) Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor: Corr. Sci. 11, 901, (1971)
- (85) Z. Szklarska-Smialowska: Corr. Sci. 11, 209, (1971)
- (86) M. Janik-Czachor, Z. Szklarska-Smialowska: Corr. Sci. 8, 215, (1968)
- (87) H.G. Feller, M. Kesten: Corr. Sci. 8, 633, (1968)
- (88) J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding: Corr. Sci. 8, 907, (1968)

- (89) B.E. Wilde, E. Williams: Electrochim. Acta 16, 1971, (1971)
- (90) T.P. Hoar: Trans. Farad. Soc. 33, 1152, (1937),
45, 683, (1949)
- (91) G. Wranglén: Corr. Sci. 14, 331, (1974)
- (92) M. Kesten: Corr. Sci. 14, 665, (1974)
- (93) W. Schwenk: Werkst. u. Korros. 24, 97, 267, (1973)
- (94) A. Szummer, M. Janik-Czachor: Brit. Corr. J. 2, 216, (1974)
- (95) R.A. Bonewitz: Corr. 30, 53, (1974)
- (96) A. Becerra, R. Darby: Corr. 30, 153, (1974)
- (97) J.E. Draley, W.E. Ruther: Corr. 12, 480t, (1956)
- (98) A. Broli, H. Holtan: Corr. Sci. 13, 237, (1973)
- (99) V. Hospodaruk, J.V. Petrocelli: J. Electrochem. Soc. 113,
878, (1966)
- (100) G. Akimov: Korros. u. Metallschutz 8, 197, (1932)
- (101) L. Holub: unveröffentlicht (1937); zitiert nach
H. Vosskühler (102)
- (102) H. Vosskühler: Werkst. u. Korros. 1, 179, (1950);
1, 143, 310, 357, (1950)
8, 463, (1957)
- (103) Symposium on Stress Corr. Cracking of Metals.
ASTM - AIME, Philadelphia, New York (1945)

Lebenslauf

Am 27. Mai 1941 wurde ich, Jaroslav P l e v a , als Sohn des evangelischen Pfarrers ThB. Jaroslav Pleva und seiner Ehefrau Lydia, PhMr., geb. Kolatorova, in Prag (Tschechoslowakei) geboren.

In den Jahren 1947 - 1955 besuchte ich die Hauptschule, anschließend in den Jahren 1955 - 1958 das Gymnasium in Velke Mezirici, wo ich im Jahre 1958 das Abitur ablegte. In der Zeit von 1958 - 59 besuchte ich die Ingenieur - Schule für Elektrotechnik in Iglau, im Jahre 1959 wechselte ich an die Ingenieurschule für Chemie in Brünn über. Das Abitur habe ich im Jahre 1961 abgelegt.

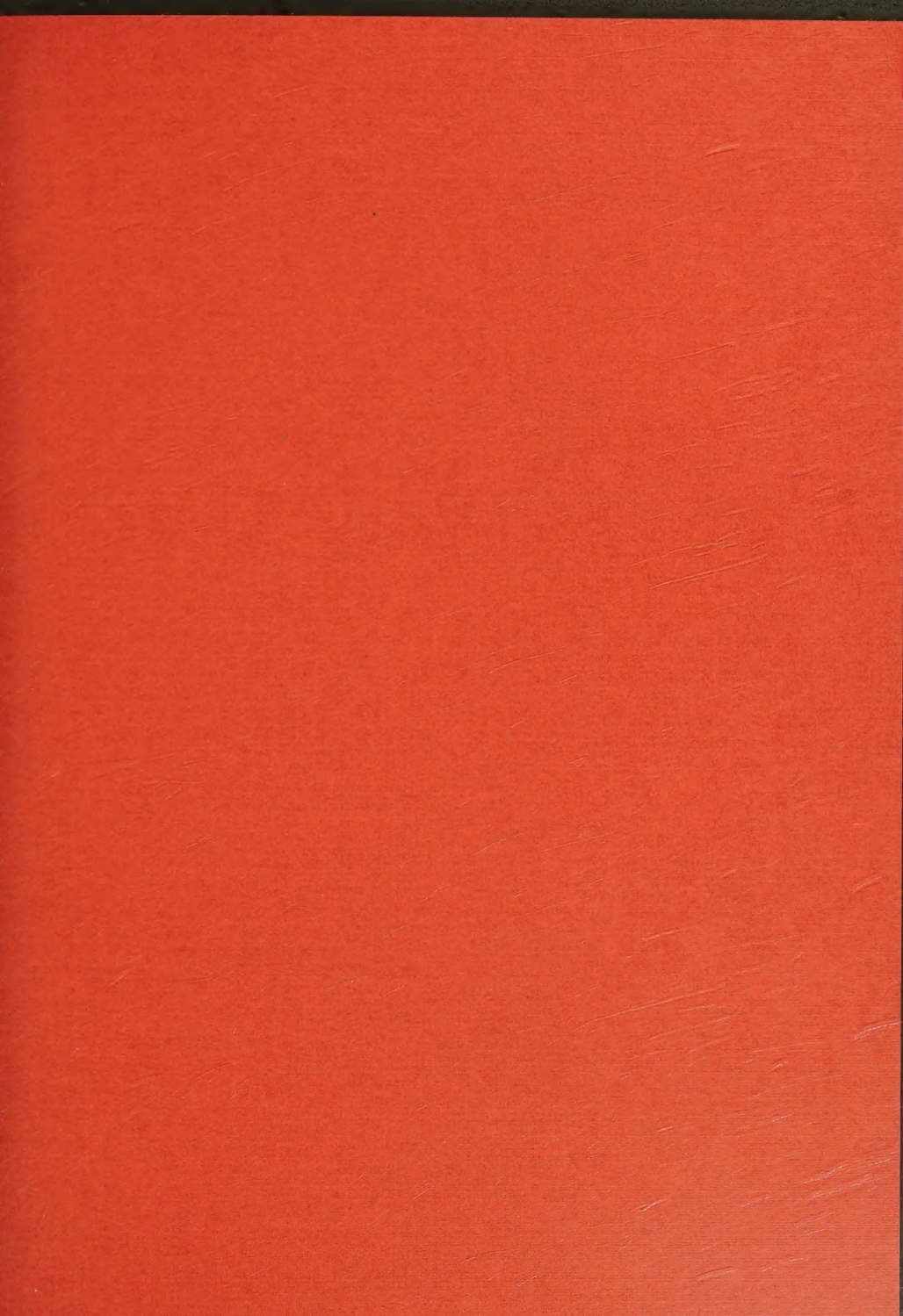
Danach (1961 - 1963) leistete ich den zweijährigen Militärdienst. Anschließend arbeitete ich 1 Jahr lang am Bau einer chemischen Fabrik.

In den Jahren 1964 - 1968 war ich als Assistent im analytischen Labor des Forschungsinstituts für makromolekulare Chemie, Abt. Elektrochemie in Brünn beschäftigt. In derselben Zeit studierte ich im Rahmen eines Fernstudiums Chemie an der Universität Brünn. Ich absolvierte dort 8 Semester des sechsjährigen Studiums.

Nach der Besetzung der Tschechoslowakei flüchtete ich im August 1968 nach Schweden. Dort setzte ich mein Chemiestudium an der Universität in Göteborg fort und erhielt im Dezember 1972 das Hauptdiplom für Chemiker.

Seit Januar 1973 bin ich Doktorand und wissenschaftliche Hilfskraft bei Prof. Dr. H. Kaesche am Institut für Korrosion und Oberflächentechnik der Universität Erlangen - Nürnberg und gleichzeitig Student der Chemie, bzw. der Werkstoffwissenschaften.

Erlangen, im November 1975



Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 107 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990